

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN

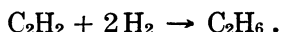
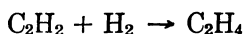
Hydrogenation and Polymerisation Reactions of Acetylene. I. The Reaction in Liquid Phase and the Effect of High Tension Discharge.

By Osamu KIMURA.

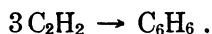
(Received October 13, 1942.)

Many experiments have been carried out on the hydrogenation and polymerisation of acetylene to obtain gaseous and liquid hydrocarbons. The hydrogenation reaction to obtain ethylene has been studied by Paal and Hoheneggen⁽¹⁾, Ross and his collaborators⁽²⁾, and K. Yoshikawa⁽³⁾, while the polymerisation reaction in the presence of hydrogen to obtain liquid hydrocarbons has been studied by Fischer and Peters⁽⁴⁾, Petrov and Antzus⁽⁵⁾, Ackerman⁽⁶⁾, K. Shiomi⁽⁷⁾, and Amemiya⁽⁸⁾. The results of these investigations suggest us that the above reactions can hardly be separated and the one reaction is always accompanied by the other. This tendency is not desirable from the industrial standpoint, and consequently many devices, such as the dilution of the catalyst with the carrier or the performance of the reaction in liquid phase, have been tried to separate the reactions, but the problem is not yet solved.

Now let us consider why these two reactions cannot be separated. The reactions of acetylene in the presence of hydrogen can be classified in three types. The first is the hydrogenation of acetylene, and there exist two reactions:



The second is the polymerisation reaction and this reaction includes many types, among them the typical one is



The third is the decomposition reaction of acetylene:



-
- (1) *Ber.*, **48**(1915), 275.
 - (2) *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**(1921), 775.
 - (3) *Bull. Chem. Soc. Japan*, **6**(1932), 201.
 - (4) *Brenn-Chem.*, **12**(1931), 286.
 - (5) *J. App. Chem.*, **12**(1937), 357.
 - (6) *Brenn-Chem.*, **18**(1937), 357.
 - (7) *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **41**(1938), 831.
 - (8) *Ibid.*, **42**(1939), 692.

Besides these reactions, there also exist secondary ones, e.g., the polymerisation of ethylene to give olefins and the formation of methane by the combination of decomposed free carbon and hydrogen. Now, to know

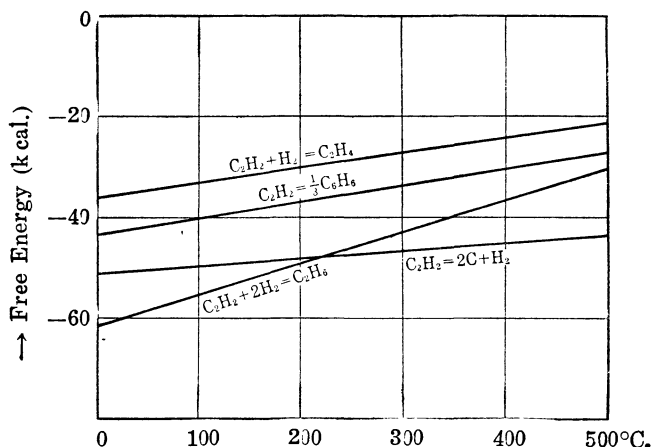
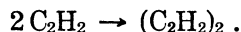


Fig. 1. Free Energies of Formation.

the energetic relation of these reactions, the free energies of formation are shown in Fig. 1. As seen in Fig. 1, these reactions are always accompanied by remarkable diminution of free energy between 0°C and 500°C.

Next, let us consider these reactions from the standpoint of chemical kinetics. According to Pease⁽⁹⁾, the polymerisation of acetylene is a second order homogeneous reaction, and the first

step of the reaction is proposed by Zelinski⁽¹⁰⁾ to be



Taylor and van Hook⁽¹¹⁾ confirmed that the reaction is of second order, and obtained the activation energy of 40,000 cal. The hydrogenation reaction of acetylene was also studied by Taylor and van Hook⁽¹¹⁾, and they found that activation energy of this reaction was 42,000 cal. These results show us that the activation energies of these two reactions are very near, if not equal. As to the decomposition reaction to form free carbon and hydrogen, precise investigation is not yet reported. The fact that the activation energies of polymerisation and hydrogenation are nearly equal conforms with the experimental result that these two reactions can hardly be separated. Circumstances may become somewhat different when a catalyst exists. From many experiments it is believed that acetylene is more easily and firmly adsorbed on metallic surface than hydrogen. Farkas and Farkas⁽¹²⁾ confirmed it on platinum surface by measuring the ortho- para conversion of hydrogen. Owing to this, it is not difficult to suppose that polymerisation reaction predominates, provided that the hydrogen concentration is not too high. The above supposition is confirmed by experiments with some exceptions⁽³⁾. The present author formerly tried to obtain liquid hydrocarbons by the direct reaction of water vapour and hydrogen on calcium carbide, and tried the thermo-

(9) *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**(1929), 3470.

(10) *Ber.*, **57**(1924), 264.

(11) *J. Phys. Chem.*, **39**(1935), 811.

(12) *J. Am. Chem. Soc.* **61**(1939), 3396.

dynamical calculations⁽¹³⁾. A special feature of this trial consists in utilizing the enormous reaction heat of water vapour and calcium carbide and facilitating the hydrogenation and polymerization reactions. The results showed us, however, that the polymerisation reaction was accelerated too much owing to the high activity of acetylene, and the reaction product was high polymer such as tarry substances or cuprene.

Generally, in a reaction which is accompanied by enormous evolution of heat such as in our case, local over-heating at the reaction zone is inevitable. It is not difficult to suppose that an unstable substance such as acetylene is very sensitive to temperature; therefore, if we want to control such reactions, strict homogeneity of temperature must be fulfilled. A method to satisfy this condition is to carry out the reaction in liquid phase. For this reason the polymerisation and hydrogenation reactions of acetylene were studied in liquid paraffin in the presence of catalyst and it is described in the first half of this paper. Similar investigation was carried out by Fischer and Peter⁽⁴⁾, using nickel and copper as catalyst, in which only gas contractions are recorded but little remarks on the nature of the reaction are made. In this paper, the results of the reaction in the presence of such catalysts as nickel, cobalt, palladium, and copper are described with some considerations concerning the nature of the reaction.

To obtain liquid fuel from acetylene, it is desirable that appropriate hydrogenation and polymerisation reactions occur at the same time, but, as was stated above, polymerisation reaction occurs more easily than hydrogenation reaction when a catalyst such as nickel is present. To avoid this defect, the activation of hydrogen is desirable. Under these considerations, the present author tried the hydrogenation and polymerisation reaction in liquid phase under the influence of high tension electric discharge. The effect of high tension discharge on the hydrogenation reaction of several organic substances was studied by I. Seto⁽¹⁴⁾, and a considerable acceleration of hydrogenation was found. This effect was attributed to the activation of hydrogen. Under these conditions, it is supposed that the hydrogenation may be accelerated to some extent, local heating being avoided owing to the surrounding liquid medium. The results are described in the latter half of this paper.

Part I. Reaction in Liquid Phase.

Apparatus and Experimental Procedures. The apparatus is shown in Fig. 2. A mixture of acetylene and hydrogen was reserved in a 20 litre glass bottle and flowed into a reaction vessel at a constant speed, passing through a flowmeter and a calcium chloride tube. The reaction vessel was made of Pyrex glass, 3.5 cm. in diameter and 25 cm. in height. At its bottom there was a glass filter through which the gas mixture bubbled up. The resulting gas was first freed from light oil in a trap and then led into a gas-meter. The reaction vessel was kept at a constant

(13) Negishi, Kimura, and Kamiike, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **15**(1941), 31.

(14) *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **40**(1937), 388; **42**(1930), 555.

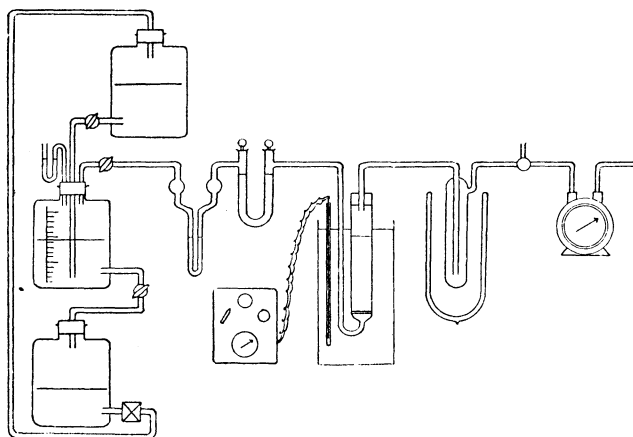


Fig. 2. Apparatus.

temperature by means of a temperature regulator; the temperature fluctuation of which was less than $\pm 5^{\circ}\text{C}$. The analysis of gaseous product was carried out according to the method of Schuftan⁽¹⁵⁾.

Acetylene is prepared from calcium carbide and water, and then washed with potassium chromate solution, acidic copper sulphate solution, and then with alkaline pyrogallol solution. The hydrogen used is commercial electrolytic hydrogen in a bomb, and it is washed with a pyrogallol-potassium hydroxide solution to remove oxygen. The proportion of acetylene and hydrogen is 1:1 throughout these experiments. The catalysts used are nickel, cobalt, palladium, and copper. The method of preparation of nickel catalyst is as follows: From nickel nitrate solution and sodium carbonate solution, nickel carbonate is precipitated. It is thoroughly washed and dried. Formic acid is added to it, and then dried at 100°C in an air-bath. The product is nickel formate. Five grams of nickel formate is mixed with 100 c.c. of liquid paraffin and is reduced with hydrogen at 250°C , in the reaction vessel. In two hours the reduction is complete, according to the following equation:



The superior activity of the catalyst thus prepared was studied and stressed by Eger and others⁽¹⁶⁾. The method of preparation of cobalt catalyst is as usual. Cobalt carbonate is deposited on kieselguhr by adding sodium carbonate solution on cobalt nitrate solution, and then the precipitate is thoroughly washed and dried. Six grams of it, containing 3 g. of cobalt, is reduced at 350°C . with hydrogen during three hours, and then 100 c.c. of liquid paraffin is poured on it in the atmosphere of hydrogen. Palladium catalyst is prepared from palladium chloride solution, into which kieselguhr is added, by reducing with a formaldehyde solution. Four grams of it, containing 1 g. of palladium, is mixed with 100 c.c. of liquid paraffin. Copper catalyst is prepared by reducing copper oxide, which is deposited on kieselguhr as copper hydroxide, with hydrogen three hours at 250°C . Six grams of it, which contains 3 g. of copper, is mixed with 100 c.c. of liquid paraffin in the atmosphere of hydrogen.

Results of Experiment. The results of the experiments are tabulated in Tables 1-4, and the contraction ratios of gases are graphically shown in Fig. 3.

(15) "Gasanalyse in der Technik," Leipzig (1931). O. Kamiike, *et al.*, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **44**(1941), 1030.

(16) "Die Hydrierung mit Nickelformiate als Katalysator," (1931).

Table 1. Experimental Results with Nickel Catalyst.

Temp. (°C.)	75	100	125	150	175	200
Acetylene:hydrogen ...	1:1	"	"	"	"	"
Flow velocity (l./h.) ..	3.5	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Gas flowed in (l.)	2.5	2.0	2.5	2.0	2.0	2.0
Gas flowed out (l.) ...	2.45	1.90	2.15	1.44	1.27	1.12
Contraction ratio (%) .	2	5	14	27	37	44
Gas Analysis (%):						
CO ₂	0.6	1.1	1.1	0.8	1.0	0.9
C ₂ H ₂	47.6	44.5	39.0	30.9	28.1	23.0
C ₂ H ₄	0.4	0.2	1.5	2.9	3.0	4.6
C _n H _m	0.1	0.5	2.0	4.0	7.1	9.1
O ₂	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	0.5	0.0	1.1	0.8	1.2	0.7
H ₂	48.1	49.3	50.7	53.7	52.0	54.2
CH ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N ₂	3.4	7.3	5.6	6.9	7.6	7.5
Value of M (%)	64	78	67	72	77	72

Table 2. Experimental Results with Cobalt Catalyst.

Temp. (°C.)	100	150	200	250
Acetylene:hydrogen	1:1	"	"	"
Flow velocity (l./h.)	2.0	2.5	2.5	2.0
Gas flowed in (l.)	3.0	3.0	3.0	3.0
Gas flowed out (l.)	2.85	2.55	2.1	1.89
Contraction ratio (%)	5	15	30	37
Gas Analysis (%):				
CO ₂	1.9	1.4	1.4	1.1
C ₂ H ₂	44.4	44.7	39.9	35.5
C ₂ H ₄	0.0	0.1	0.7	1.7
C _n H _m	0.0	0.7	2.5	5.2
O ₂	1.0	0.6	0.7	0.0
CO	1.2	0.5	0.8	0.0
H ₂	46.1	47.6	47.8	50.3
CH ₄	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0	0.0
N ₂	5.4	4.4	6.2	6.2
Value of M (%)	80	84	78	72

Table 3. Experimental Results with Palladium Catalyst.

Temp. (°C.)	50	100	125	150	175	200	225
Acetylene:hydrogen	1:1	"	"	"	"	"	"
Flow velocity (l./h.)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.7	4.0	4.0
Gas flowed in (l.)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0
Gas flowed out (l.)	2.7	2.02	1.47	1.44	1.34	1.36	1.02
Contraction ratio (%)	10	33	51	52	55	55	50
Gas Analysis (%):							
CO ₂	1.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
C ₂ H ₂	44.1	22.8	12.1	2.1	2.0	2.4	2.3
C ₂ H ₄	1.9	6.9	12.1	13.2	9.3	12.3	9.7
C _n H _m	2.0	19.7	30.7	25.9	28.6	34.6	25.4
O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	0.6	2.0	4.2	6.3	4.5	7.3	7.5
H ₂	47.2	38.8	28.7	15.9	14.2	14.3	11.1
CH ₄	0.0	2.2	0.1	23.2	25.5	26.0	28.5
C ₂ H ₆	0.0	0.0	10.0	4.0	4.6	0.7	7.5
N ₂	3.2	7.6	7.8	9.3	2.2	3.2	8.0
Value of M (%)	12	5	10	10	20	18	10

Table 4. Experimental Results with Copper Catalyst.

Temp. (°C.)	100	150	200
Acetylene:hydrogen	1:1	"	"
Flow velocity (l./h.)	3.0	3.5	3.5
Gas flowed in (l.)	2.5	2.0	2.0
Gas flowed out (l.)	2.3	1.75	1.56
Contraction ratio (%)	8	13	22
Gas Analysis (%):			
CO ₂	1.0	0.7	0.8
C ₂ H ₂	39.0	33.0	24.8
C ₂ H ₄	0.0	0.2	1.0
C _n H _m	0.4	0.4	1.1
O ₂	0.6	1.0	0.0
CO	0.1	0.0	1.3
H ₂	50.4	56.3	64.5
CH ₄	0.0	0.0	0.0
C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0
N ₂	9.5	8.4	6.5
Value of M (%)	92	98	90

From Tables 1 to 4, it is seen that palladium catalyst is most active and the reaction takes place at the temperature as low as 50°C, while in the case of other catalysts, it is necessary to elevate the temperature at least up to 100°C. The nature of the reaction is also characteristic in each case, which can be seen from the data of gas analysis. In the case of palladium catalyst, the gaseous hydrocarbons other than acetylene, especially in ethylene and higher olefins. With the other catalysts, however, the gaseous hydrocarbons other than acetylene are very poor, especially in copper catalyst. In the case of copper catalyst, solid matter

was found in the reaction vessel, which may presumably be cuprene. In each case the deposition of free carbon was scarcely found in the range of temperature of this experiment. From gas contraction curve, it is seen that in palladium catalyst, there exists a maximum contraction at about 180°C, while in other catalysts, such a tendency is not seen so far as is studied in our experiments. As is stated above, in palladium catalyst, the reaction product is rich in gaseous hydrocarbons, while in the other catalysts, it is poor in them; that is to say, the reaction product is rich in liquid hydrocarbons. To see this difference more quantitatively, the oilification ratio (M), that is to say, the ratio of liquid product to the total reaction product (gaseous and liquid), was calculated and shown in the last columns of Tables 1-4. In the calculation, it was assumed that C_nH_m contains four carbons on the average, which may not be so different from the case. In the case of copper catalyst, solid product was calculated as a liquid. As seen in Tables 1-4, in palladium catalyst, the M value is 5-20%; that is to say, 5-20% of the reacted acetylene is converted into liquid hydrocarbons, and 80-95% to gaseous hydrocarbons. Similarly, this value is 64-77% for nickel catalyst, 72-84% for cobalt catalyst, and 90-98% for copper catalyst. These figures show that in palladium catalyst, gaseous products are mainly obtained, while in nickel and cobalt catalysts, the product is mainly liquid, and in copper catalyst, liquid or solid. In general, M value does not depend on temperature so much.

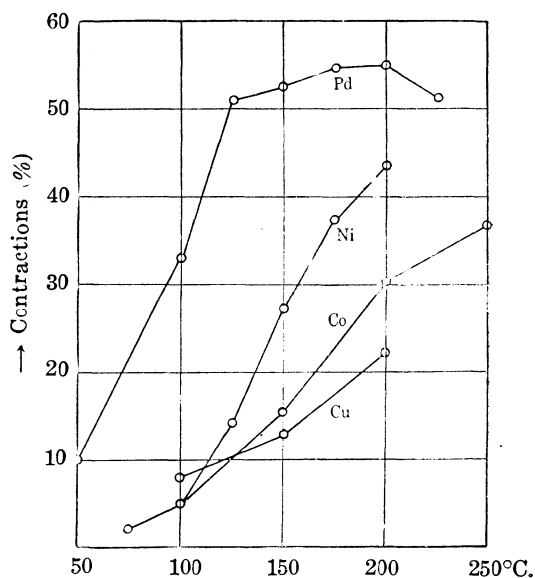


Fig. 3. Gas Contractions.

Part II. Reaction under the Influence of High Tension Discharge.

The experimental results of part I show that hydrogen content in the reacted gases is generally much greater than acetylene, which means

that the hydrogenation reaction is slower than the polymerisation reaction of acetylene. This fact conforms with what is stated in the theoretical considerations. In order to obtain liquid fuel from acetylene and hydrogen, it is desirable that hydrogenation takes place in parallel with polymerisation. To fulfil this condition, the activation of hydrogen is necessary. The reaction was, therefore, carried out under the influence of high tension electric discharge, the significance of which was shortly stated in the introduction.

Apparatus and Experimental Procedures. The apparatus used is quite the same as shown in Fig. 2, except the reaction vessel, which is shown in Fig. 4. It is made of Pyrex glass, the height and the diameter being 23 cm. and 2.5 cm., respectively. At the center is provided an electrode, which serves as the inlet of reacting gas at the same time. Another electrode is a copper plate surrounding the reaction vessel. The diameter of inner electrode is 1.4 cm. and the distance between inner and

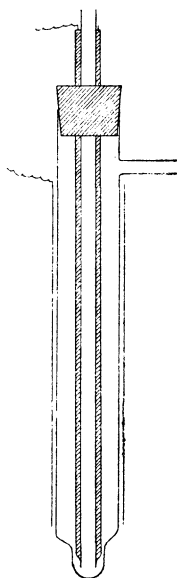


Fig. 4.

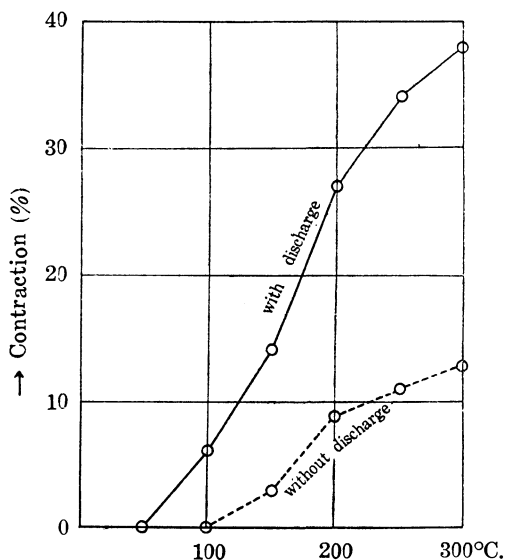


Fig. 5. Gas Contractions without Catalyst.

outer electrodes is 0.5 cm. The reaction vessel is dipped in an oil-bath, the temperature of which is controlled by an automatic temperature regulator. As the high tension source an alternative current was used, which was obtained by a step-up transformer. The voltage was 25 kilovolts throughout the experiment and the current was less than 1 ma. As liquid medium liquid paraffin of high boiling point was used. The experiment was carried out with and without catalyst. Reduced nickel was used as catalyst. The method of preparation is as follows: Nickel carbonate is deposited on kieselguhr by addition of sodium carbonate solution on nickel nitrate solution. The precipitate is thoroughly washed and dried, and then reduced with hydrogen during 2 hours at 300°C in the reaction vessel. The reduced nickel-kieselguhr catalyst is then suspended

in 40 c.c. of liquid paraffin in the atmosphere of hydrogen. The catalyst used was 2 g. which contained 1 g. of nickel.

Results of Experiment. Experiment was first carried out without catalyst. In the reaction vessel only liquid paraffin was contained and the reacting gas was passed through it. The gas contractions and the analysis of resulting gases with and without high tension discharge are shown graphically in Fig. 5 and tabulated in Table 5, respectively.

Table 5. Experimental Results under the Influence of High Tension Discharge without Catalyst.

(Without High Tension Discharge)						
Temp. (°C.)	50	100	150	200	250	300
Acetylene:hydrogen	1:1	"	"	"	"	"
Flow velocity (l./h.)	2	"	"	"	"	"
Gas flowed in (l.)	3.0	2.5	3.5	2.8	4.6	3.5
Gas flowed out (l.)	3.0	2.45	3.4	2.35	4.1	3.04
Contraction ratio (%)	0	2	3	9	11	13
Gas Analysis (%):						
CO ₂	0.6	0.5	0.3	0.8	0.7	0.9
C ₂ H ₂	45.4	45.6	43.2	38.4	40.1	35.3
C ₂ H ₄	0.0	0.0	0.9	1.2	3.1	3.7
C _n H _m	0.0	0.0	1.1	1.6	0.4	1.2
O ₂	0.6	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	0.4	0.4	0.8	0.9	0.4	0.2
H ₂	48.1	49.2	47.5	50.2	47.3	54.2
CH ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3
N ₂	4.8	3.5	6.2	6.9	8.0	2.1
(With High Tension Discharge)						
Temp. (°C.)	50	100	150	200	250	300
Acetylene:hydrogen	1:1	"	"	"	"	"
Flow velocity (l./h.)	2	"	"	"	"	"
Gas flowed in (l.)	2.7	2.8	3.5	2.35	2.25	2.6
Gas flowed out (l.)	2.7	2.65	3.0	1.72	1.48	1.62
Contraction ratio (%)	0	6	14	27	34	38
Gas Analysis (%):						
CO ₂	0.2	0.4	0.1	0.5	0.5	0.8
C ₂ H ₂	45.2	42.1	42.3	34.0	31.2	25.6
C ₂ H ₄	0.2	0.2	1.2	1.8	3.8	6.3
C _n H _m	0.0	0.1	1.2	1.8	3.1	4.0
O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	1.4	0.7	0.9	2.5	1.4	0.5
H ₂	47.7	45.4	48.2	50.3	52.6	52.9
CH ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.1
C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8
N ₂	2.9	6.7	7.1	9.1	7.4	4.0

In this experiment, only the reaction temperature was changed and other factors were maintained constant, viz., the ratio of hydrogen and acetylene was 1:1, the flow velocity of gas 2 l/hr., and the voltage of discharge 25 kilovolts. As seen in Fig. 6, the difference between the contraction ratios with and without high tension discharge is very remarkable, viz., about three times larger when discharge is present. The result of gas analysis shows that the amount of hydrogenated products (C_2H_4 and C_nH_m) are larger when discharge is present, especially at high temperatures. These facts show that the high tension discharge accelerate the hydrogenation as well as polymerisation reaction.

Next, the experiment was carried out when nickel-kieselguhr catalyst was present. The results of gas analysis are shown in Table 6, and the gas contractions in Fig. 6, graphically. In Fig. 6, we see that the gas

Table 6. Experimental Results under the Influence of High Tension Discharge with Nickel Catalyst.

(Without High Tension Discharge)								
Temp. (°C.)	20	50	100	150	200	250	300	350
Acetylene:hydrogen	1:1	"	"	"	"	"	"	"
Flow velocity (l./h.)	2	"	"	"	"	"	"	"
Contraction ratio (%)	3	5	10	20	32	44	51	53
Gas Analysis (%):								
CO ₂	0.2	0.4	0.6	0.8	0.5	0.0	0.8	0.3
C ₂ H ₂	37.5	38.2	42.9	43.1	39.5	18.9	16.1	2.5
C ₂ H ₄	0.8	0.7	0.5	0.5	0.9	4.3	5.8	7.3
C _n H _m	0.2	0.4	0.3	0.6	1.1	5.3	4.1	9.5
O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	0.7	0.9	0.6	1.4	0.3	0.5	0.8	0.4
H ₂	52.8	50.9	47.2	47.3	51.4	68.1	68.9	62.8
CH ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	6.7	5.5	8.8
C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	3.8	5.9	4.3
N ₂	7.8	8.5	7.2	6.3	3.2	2.4	2.1	3.1
(With High Tension Discharge)								
Temp. (°C.)	20	50	100	150	200	250	300	350
Acetylene:hydrogen	1:1	"	"	"	"	"	"	"
Flow velocity (l./h.)	2	"	"	"	"	"	"	"
Contraction ratio (%)	5	5	12	26	41	50	55	57
Gas Analysis (%):								
CO ₂	0.1	0.4	0.9	0.5	0.6	0.8	0.6	0.5
C ₂ H ₂	36.0	36.6	39.4	35.7	47.3	35.5	34.0	25.3
C ₂ H ₄	0.3	0.5	1.3	1.1	2.1	2.5	2.0	7.0
C _n H _m	0.5	1.1	0.4	0.9	1.5	1.4	4.4	2.3
O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	3.8	5.3	1.1	0.8	0.9	0.8	1.5	1.2
H ₂	48.4	45.3	51.7	52.8	49.5	51.2	50.5	51.3
CH ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.3	2.6	1.9
C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	1.3	6.8
N ₂	10.9	10.8	5.2	9.2	8.1	2.0	3.1	3.3

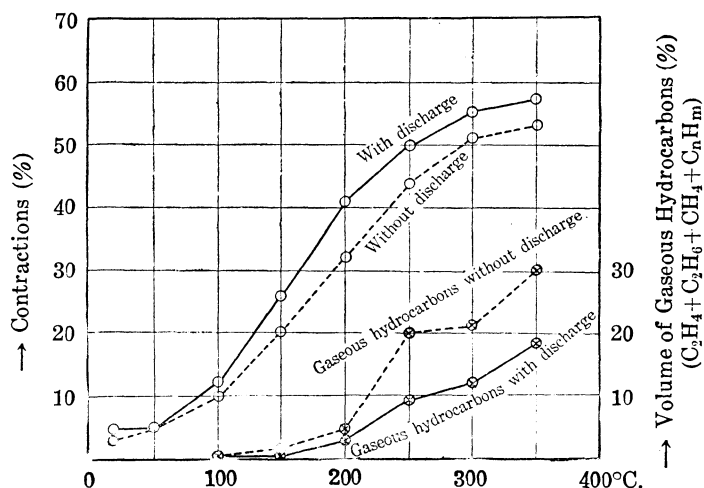


Fig. 6. Gas Contractions and the Volume of Gaseous Hydrocarbons with Ni-Catalyst.

contraction ratio is higher when high tension discharge is present at any temperature, but the difference is not so remarkable as in the case when the catalyst is absent. The effect of high tension discharge, however, is remarkably shown in the nature of the reaction, which is seen in the results of gas analysis. Namely, if we compare the total amount of gaseous hydrocarbons except acetylene ($C_2H_4 + C_2H_6 + CH_4 + C_nH_m$) in both cases, we see that this amount is much smaller when discharge is present, which is also shown graphically in Fig. 6. This suggests that, when discharge is present, the reaction proceeds in the direction to form liquid

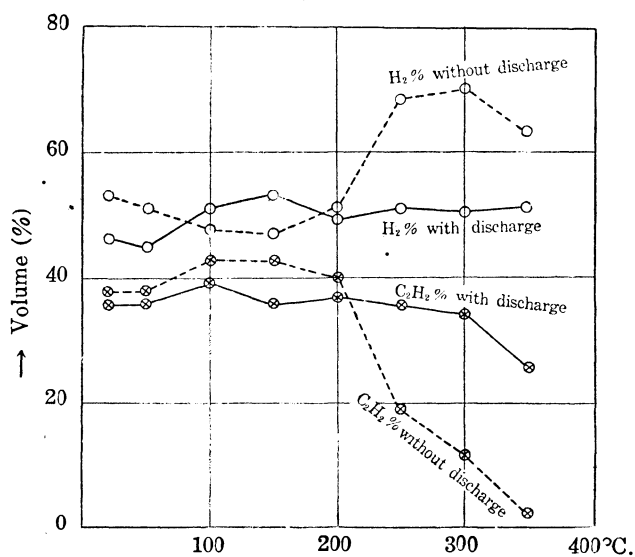


Fig. 7. Amount of H_2 and C_2H_2 in the Reacted Gases.

hydrocarbons, hydrogen being much consumed. Moreover, we see that, when discharge is present, the content of acetylene in the resulting gas does not change much as the temperature rises, while it decreases down to 2.5% when discharge is absent. As to the content of hydrogen, the matters are quite contrary, as is shown in Fig. 7. These facts, in connection with the above experimental results, suggest that when high tension discharge is absent, the main reaction is the polymerisation of acetylene, or if hydrogenation occurs, the products are mainly gaseous. On the contrary, when discharge is present, hydrogenation reaction occurs in connection with polymerisation, and the products are mainly liquid hydrocarbons. These results are as expected in the theoretical considerations. This method is favourable to produce liquid hydrocarbons from acetylene and hydrogen without producing gaseous hydrocarbons.

Summary.

- (1) Some theoretical considerations with regard to the hydrogenation and polymerisation of acetylene have been made.
- (2) The reaction has been studied in liquid phase with such catalysts as nickel, cobalt, palladium, and copper.
- (3) The effect of high tension discharge has been studied with and without catalyst.
- (4) It has been found that high tension discharge not only accelerates the reaction, but also changes the nature of the reaction.

In conclusion, the author wishes to express his sincere thanks to Dr. S. Sato, the Director of the Laboratory, for his kind guidance and also for the permission of the publication of this investigation.

*The Central Laboratory,
South Manchuria Railway Company, Dairen.*

Hydrogenation and Polymerisation Reactions of Acetylene.*

II.** Polymerisation Reaction by Use of the Thermal Diffusion Column.

By Osamu KIMURA and Kozo HIROTA.

(Received October 20, 1942.)

I. Introduction. The first attempt to obtain liquid hydrocarbons from acetylene by polymerisation reaction, utilizing its high reactivity, was tried by Berthelot⁽¹⁾ about eighty years ago. Since then, many researches were carried out and patents also were claimed. In Japan this reaction was also studied by many investigators⁽²⁾, especially in the Tokyo Imperial Industrial Research Institute, and the operation in an industrial scale is reported to be accomplished (2g).

One of the present authors (O.K.) has investigated the hydrogenation and polymerisation reaction of acetylene, applying high tension discharge, and has obtained satisfactory results⁽³⁾. On the other hand, the other author (K.H.) has investigated the polymerisation reaction of methane⁽⁴⁾ and the desulfurisation reaction⁽⁵⁾ by use of the thermal separation apparatus of Clusius and Dickel⁽⁶⁾, expecting from theoretical standpoint that these reactions may take place in favourable manner. The obtained results have been shown to be satisfactory.

From the above experimental results and from theoretical considerations, expecting the possibility to obtain a good yield, the authors have carried out the polymerisation reaction of acetylene in the thermal separation column. The result is good just as expected. The followings are the theoretical and experimental details.

II. Results of Prevalent Methods. As the historical development concerning this reaction is precisely summarised by Egloff⁽⁷⁾ and others⁽⁸⁾, here will be described some important points.

(*) Translated by the authors from *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, in press.

(**) First report, this Bulletin, **18**(1943), 1.

(1) Berthelot, *Ann. Chim. Phys.*, (4), **9**(1866), 402.

(2) (a) G. Kita, T. Mazume, S. Wada, and R. Abe, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **29**(1926), 738, 843; (b) S. Iki and R. Ogura, *ibid.*, **30**(1927), 461; (c) S. Hujio, *ibid.*, **31**(1928), 77; (d) K. Hukagawa, *J. Chem. Soc. Japan*, **50**(1929), 689; (e) Y. Kato and H. Aikawa, *J. Electrochem. Assoc. Japan*, **3**(1935), 261; (f) I. Orito, *ibid.*, **7**(1939), 51; (g) T. Hujisaki, *J. Fuel Soc. Japan*, **20**(1941), 782.

(3) O. Kimura, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **44**(1941), 750. This Bulletin, **18**(1943), 1.

(4) K. Hirota, *J. Chem. Soc. Japan*, **62**(1941), 392; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **16**(1941), 274.

(5) K. Hirota, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **44**(1941), 1045, 459B.

(6) K. Clusius and G. Dickel, *Naturwiss.*, **26**(1938), 546.

(7) Egloff, "Reaction of pure Hydrocarbons," 1937.

(8) Orito, *loc. cit.*; Hujisaki, *loc. cit.*

As was described in the first report, the main reactions and the relating free energies of the system, acetylene and hydrogen, are as follows:

(1) Hydrogenation reaction:

	(kcal./mol.)	298°K.	500°K.	1000°K.
$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	ΔF_0	- 35.0	- 29.6	- 13.8
$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$		- 59.1	46.1	+ 15.5

(2) Polymerisation reaction:

$3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$	ΔF_0	-121.9	-105.6	- 64.3

(3) Decomposition reaction:

$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$	ΔF_0	- 50.8	- 48.1	- 41.3

As seen in the above table, these reactions take place with large diminution of free energy in the temperature range from 25°C. to 700°C. Besides these reactions, there also occur such reactions as the formation of methane and ethane etc., but these reactions are considered to be secondary ones. In the system of acetylene only, which is dealt with in this paper, the primary reactions are the polymerisation and the decomposition of acetylene. By the secondary reaction, however, the hydrogenation of acetylene and the formation of methane may also occur, as there exist hydrogen and free carbon through the decomposition of acetylene. In order to get liquid product by the polymerisation of acetylene in good yield, therefore, it is necessary to avoid not only the decomposition of acetylene, but also that of polymerised oil.

Such being the matters, the principle of the prevalent methods to obtain liquid product from acetylene consists in flowing the original gas through a pipe heated to a certain temperature. In greater parts of the experiments, the temperature of reaction lies between 450°C. and 1000°C.; 600°C. being considered to be the most suitable temperature to obtain light oil. At lower temperatures, the decomposition of acetylene and therefore the deposition of free carbon hardly occurs, and the product is rich in light oil, though the rate of reaction is slow; at higher temperatures vice versa. From these reasons, the intermediate temperature such as 600°C. is profitable. The effect of flow velocity is also remarkable, and the yield of oil increases as the velocity becomes slow, but the diminution of the space time yields and the increase of deposition of free carbon occurs at the same time. To avoid the formation of the free carbon, such improvements as to dilute acetylene with hydrogen, nitrogen, methane etc., were also tried by several investigators, but the effect was not so remarkable, except the experiment which was carried out by E. Berl and K. Hoffmann⁽⁹⁾ obtaining a yield of 98.8% by dilution with steam.

Among these factors, the most important ones are the material of the reaction vessel and the substance inserted in it. For instance, most metals accelerate the decomposition of acetylene into hydrogen and free carbon as well as the production of methane and ethylene catalytically, while glass and porcelain hardly accelerate the decomposition. The

(9) E. Berl and K. W. Hoffmann, *Z. angew. Chem.*, **44**(1931), 259.

existence of carbon is reported to be rather favourable to some extent, which suggests that a slight decomposition reaction is not so harmful, but the decomposition not only diminishes the yield, but also inclines to give rise to explosion. As the polymerisation and decomposition reactions of acetylene are very exothermic, heat energy is liable to be accumulated locally in the reaction vessel, and consequently the decomposition of the reaction products occurs. In order to avoid the local accumulation of the reaction heat, insertion of a certain metal, which is a good conductor of heat but has no catalytic activity, in the reaction vessel is reported to give good result, while cooling of the inside of the reaction vessel is also reported to be effective. These results may be considered to be caused by the prevention of local accumulation of the reaction heat. There is also an experiment⁽¹⁰⁾ that acetylene is passed through several reaction vessels consecutively, the temperatures of which are gradually lowered one by one. Superposition of such physical factors as electrical discharge has been also studied by several authors. The first report of this work can be counted as one of these investigations. As stated above, this reaction is accompanied with many difficulties, although the principle is rather simple; a further investigation is yet necessary.

III. The Principle of the Present Method. One of the present authors (K.H.) studied the chemical reactions in a thermal separation column of heated filament type⁽⁶⁾, and obtained good effect in each case. This fact suggests us that the polymerisation of acetylene may also proceed with good yield by use of the apparatus. Theoretically this effect can be explained as follows: In the thermal separation column which is shown schematically in Fig. 1, *F*, *F'* is the metallic filament, *W* is the wall of the reaction vessel, *W'* is that of cooling jacket, *A* is the inlet of the original gas, and *B* is the outlet of the resulting gas. When a mixture of two gases is enclosed in the apparatus, the enrichment of the heavier component may occur in the colder region by the combined action of the thermal diffusion and the counter flow in the apparatus. Now, suppose that the acetylene is introduced in such an apparatus, the filament of which is heated sufficiently to cause polymerisation, then the reaction will be carried on under such favourable circumstances as follows: (1) the movement of the polymerised products from reaction zone to cold region, (2) the prevention of the decomposition of the produced substances, and (3) the removal of the reaction heat. Owing to these circumstances, a good yield of liquid product might be expected in this apparatus, but one more important condition is necessary, i.e., the selection of the heating wire, which serves as the hot wall. For instance, tungsten wire gave a good result, as seen in the following data, while nichrome wire gave bad

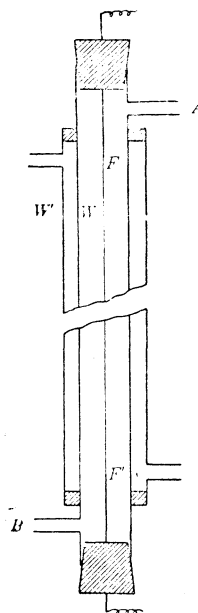


Fig. 1. Reaction Apparatus.

(10) R. Meyer and A. Tanzen, *Ber.*, **46**(1913), 3183.

result on the contrary, owing to its catalytic power of decomposing acetylene.

It is worth while to mention that Kovaché and Trichot⁽¹¹⁾ adopted an apparatus in which the above effect might occur, although it was not noticed by the authors. The reaction vessel is a perpendicular porcelain tube and heated from outside. At the center of the vessel is situated a copper tube cooled by water which prevents the accumulation of the reaction heat. By this apparatus, it is reported that a considerably good result was obtained, but the production of free carbon could not completely be avoided. It is noticed by the authors that the reason why above mentioned apparatus is adopted by them is to avoid the accumulation of reaction heat, but we suppose that the good yield is rather resulted from the co-operation of the effect of thermal diffusion and the counter flow. It was also described by them that the mixture of benzene vapour and nitrogen was flowed through the reaction vessel just in the same condition as the polymerisation reaction of acetylene, but the decomposition of benzene was not observed within experimental error. This remarkable fact may only be explained by the above thermal diffusion effect.

IV. Apparatus and Experimental Procedures. The experiment was carried out nearly in the same way as described in the first report except the substitution of the thermal separation column for the reaction vessel (Fig. 1). The reaction column was made of Terex glass, 100 cm. in length and 1.5 cm. in diameter. As the filament FF', a tungsten wire was used, the length of which was 85 cm. and the diameter 0.2 mm. Acetylene, prepared from calcium carbide and water and purified in the usual way, was flowed into the reaction vessel through the upper inlet A at a constant rate and the resulting gas was flowed out from the outlet B continuously. The purity of acetylene was 99%. The heavier part of the polymerised oil was condensed in the lower part of the vessel, while the volatile part, included in the resulted gas, was caught by a trap immersed in solid carbon dioxide-alcohol mixture. The amount of these oils was measured after every run, and the refractive index and the density were measured in every part of the fractionated oil. The analysis of the resulting gas was carried out according the Schuftan's Method⁽¹²⁾. The temperature of the filament was measured by means of an optical pyrometer. The accuracy of the measurement is relatively good at high temperatures, but at low temperatures, e.g., at 700°C., the error is considered to be about $\pm 50^\circ\text{C}$. Then the lower temperature was also estimated on the assumption that the consumption of electrical energy was proportional to the temperature, the highest temperature being taken to be a standard. Naturally this estimation was not correct, because the higher the temperature, the greater is the consumption of heat energy by convection and radiation. Consequently the value thus obtained must be lower than the true one, and this tendency was ascertained actually in the comparison with the value obtained by the optical pyrometer.

(11) Kovache and Trichot, *Chimie et Industrie*, **13**(1925), 361, 537.

(12) "Gasanalyse in der Technik," Leipzig, (1931). O. Kamiike, *et al.*, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **44**(1941), 1030.

V. Experimental Results and Discussions. Experimental results are summarised in Tables 1, 2 and 3. Table 2 is the data of the gas analysis and Table 3 is the physical properties of the fractionated oil.

Table 1. Experimental Results.

No. of Exper.	Temp. of Filament, (°C.)	Watt (Temp.)	Flow velocity, (l./hr.)	Gas flowed, l. (N.T.P.)	Gas flowed out, l. (N.T.P.)	Gas consumed, l. (N.T.P.)	Contraction, (%)	Oil produced, (c.c.)	Yield of oil per 1 l. original gas, c.c./l.	Yield of oil per 1 l. consumed gas, c.c./l.
1	700	139 (440)	1	4.7	4.17	0.5	11	0	0	0
2	"	136 (430)	2	4.7	4.50	0.2	4	0	0	0
3	800	233 (730)	1	7.5	3.44	4.1	54	5.3	0.71	1.2 ₉
4	"	242 (760)	2	8.5	4.26	4.2	50	5.5	0.65	1.3 ₁
5	"	220 (690)	3	11.5	6.00	5.5	48	6.8	0.60	1.2 ₃
6	"	210 (660)	4	11.6	8.92	2.7	23	3.0	0.27	1.1 ₁
7	"	210 (660)	6	10.3	8.17	2.1	20	2.0	0.19	0.9 ₅
8	"	196 (610)	8	9.8	7.94	1.9	19	1.6	0.16	0.8 ₅
9	1000	320 (1000)	1	6.6	1.08	5.5	84	7.2	1.09	1.3 ₁
10	"	320 (1000)	2	10.3	3.50	6.9	67	8.1	0.79	1.1 ₇
11	"	320 (1000)	3	10.4	3.40	7.1	68	8.6	0.83	1.2 ₁
12	"	312 (980)	4	11.6	4.17	7.4	64	9.1	0.79	1.2 ₃
13	"	312 (980)	6	9.8	4.23	5.6	57	6.8	0.69	1.2 ₁

Table 2. Gas Analysis.

No. of Exper.	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C _n H _m	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
1	3.2	88.4	0.0	0.0	0.0	1.6	0.0	0.0	6.8
2	4.4	87.6	0.0	0.2	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0
3	1.4	81.8	0.2	1.0	0.0	2.8	0.4	0.0	10.2
4	3.1	85.1	0.4	0.6	0.0	2.8	2.2	0.0	17.6
5	3.0	81.0	0.2	0.4	0.0	2.8	2.2	0.0	10.4
6	1.8	93.4	0.0	0.0	0.3	0.4	0.0	0.0	4.1
7	3.0	84.6	0.2	0.0	0.6	1.0	0.0	0.0	9.6
8	3.5	90.5	0.4	0.0	0.0	1.4	0.0	0.0	4.2
9	1.3	63.1	0.6	0.4	0.0	2.2	4.0	23.7	4.2
10	4.4	79.6	0.4	0.6	0.4	2.6	4.8	0.0	7.6
11	5.2	83.6	0.6	0.2	0.2	1.8	4.2	0.0	7.0
12	3.5	79.8	0.4	0.2	0.0	3.0	6.2	0.0	7.0
13	5.4	77.0	0.6	2.8	0.0	2.2	6.0	0.0	6.0

Table 3. Physical Properties.

Temp. (°C.)	Temp. of Fractions (°C.)	Proportion (%)	Refractive index at 17 C., D line	Density at 25°C.
800	Volatile part	28.6	1.5017*	0.8443*
	<100	10.0	1.5125	0.8811
	100-120	8.5	1.5139	0.8881
	120-140	7.6	1.5257	0.8938
	140-160	7.6	1.5497	0.9193
	160-190	12.6	1.5670	0.9532
	>190	25.0	—	—
1000	Volatile part	15.4	1.5017*	0.8443*
	<100	16.3	1.5178	0.8831
	100-120	22.8	1.5232	0.8925
	120-150	10.6	1.5439	0.9198
	150-200	16.2	1.5745	0.9666
	>200	18.7	—	—

* The density and the refractive index of the volatile part are that of the mixture of the products of reaction temperature 800°C. and 1000°C.

To show the effect of temperature and flow velocity, the volume contraction in percentage and yields of oils are plotted against the flow velocity for each temperature in Fig. 2 and 3. From these data, the

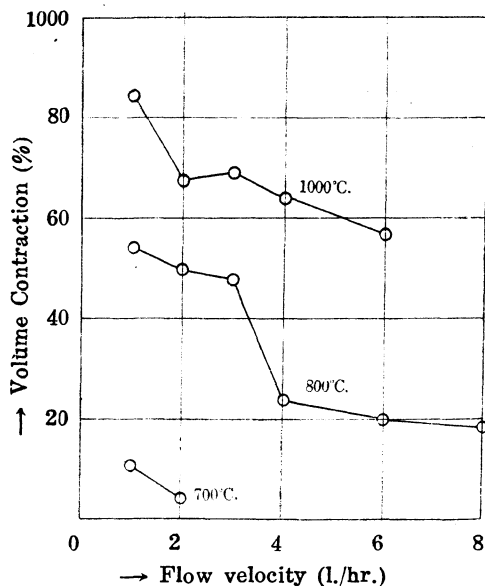


Fig. 2. Gas Contractions.

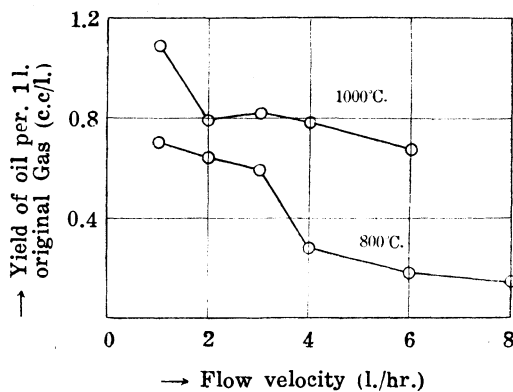


Fig. 3. Yield of oil.

following tendencies concerning the yields of the oils and the compositions of the resulting gases can be seen:

(1) The effect of the reaction temperature is very essential, while that of the flow velocity of the gas is not so much.

(2) The oil produced per unit volume of acetylene flowed into the vessel is larger in quantity at higher temperatures than at lower temperatures, while that per unit volume of the consumed acetylene is nearly the same in each run and close to the theoretical yield.

(3) The sub-reaction hardly occurs, as ascertained by the result of gas analysis that the quantities of such gases as H_2 , C_2H_4 , and C_nH_m are small, except at $1000^\circ C$. and at much small flow velocity.

(4) The volatile component is larger in quantity as the heating temperature becomes lower.

The tendencies (2) and (3) are remarkable, because they indicate that the polymerisation is the main reaction. These are the essential differences from the prevalent investigations, in which the sub-reactions and consequently the production of hydrogen, methane, and ethylene are inevitable as seen in Table 4. The data in Table 4 are taken from the

Table 4. Experimental Results of Hague and Wheeler.

Temp. ($^\circ C$.)	Yields in percent by weight of acetylene treated			Gas analysis, percent by volume				
	Total liq.	C_6H_6 fraction	Carbon	C_nH_m	C_2H_2	C_2N_4	H_2	CH_4
600	30.8	—	—	0.8	53.2	4.2	27.9	8.3
650	61.1	26.4	9.7	1.2	29.5	6.9	34.0	23.0
700	61.1	24.8	16.7	1.2	2.4	10.4	43.8	37.1
750	46.7	18.3	22.1	0.2	0.7	8.8	50.1	37.5

experiment of E. N. Hague and R. V. Wheeler⁽¹³⁾ as a typical example of this reaction.

The above conclusion that the polymerisation is the main reaction will be also shown from the fact that the carbon deposition is hardly seen in the reaction vessel and moreover from the following material balance. As the gas contraction can be assumed to be caused merely by the polymerisation of acetylene, as shown in (2), the theoretical yield of oil from acetylene is 1.29 c.c./l., or 1.22 c.c./l., if we assume the density of oil to be 0.95 or 0.90, respectively. The greater part of the yields obtained agrees with the theoretical one within experimental errors, as seen in Table 1. The volatile part of the oil can be estimated to be benzene from the density and the refractive index as well as from the boiling point. About 70% of the condensed oil distils out below $200^\circ C$. In addition, some substance which boils at room temperature was also caught in the volatile part, but it could not be analysed as the amount was too small. Judging from its odour as well as from the fact that the resulted gas scarcely contains olefins, the authors suppose that it might be diacetylene (C_4H_4). If this is the case, it supports the mechanism proposed by Pease and Taylor⁽¹⁴⁾.

(13) E. N. Hague and R. V. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 391.

(14) Pease and Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**(1929), 3470; *J. Phys. Chem.*, **39**(1935), 811.

It will be mentioned that the reaction temperature of this research seems to be higher than that of the prevalent ones by about $100^{\circ}\text{C}.$, but it cannot be concluded that there exists some disagreement, because the recorded temperatures in our experiments are that of the heating filament and not of the reaction zone.

At such a high temperature as $1000^{\circ}\text{C}.$, after long time of the reaction, a slight deposition of carbon was observed on the tungsten wire, the appearance of which was very characteristic. The microscopic photograph of it is shown in Fig. 4. As seen in the figure, the deposited carbon grows horn-like with metallic luster, and bends upward presumably by the effect of convection flow.

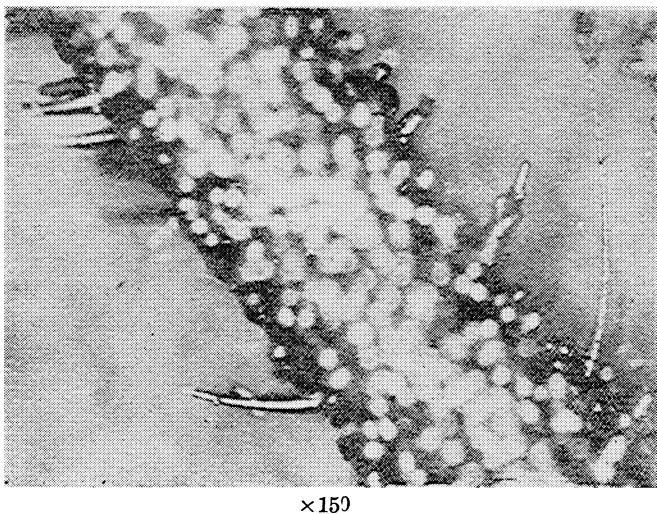


Fig. 4. Microscopic Photograph.

The reaction was also studied with nichrome wire instead of tungsten. In this case, the deposition of free carbon occurred as soon as the filament was heated, and the production of oil was scarcely found.

VI. Conclusion. It was shown that, by use of the thermal separation column of heated wire type as the reaction vessel, acetylene polymerises to liquid hydrocarbons almost perfectly under the most favourable conditions. The authors believe that the reason why the above good yield is obtained will be due to the combined effect of thermal diffusion and the counter flow.

Summary.

(1) The possibility of polymerisation reaction of acetylene with a good yield by use of the thermal diffusion column as reaction vessel has been discussed theoretically.

(2) The polymerisation of acetylene has been carried out with tungsten wire as heating filament at $700^{\circ}\text{C}.$ – $1000^{\circ}\text{C}.$

(3) The experimental results have shown that acetylene is converted into liquid hydrocarbons almost perfectly, and that the amount of hydrogen, methane, and ethylene are small in the resulting gas, and moreover the deposition of carbon is scarcely observed.

In conclusion, the authors express their sincere thanks to Dr. M. Sato, the Director of the Laboratory and Dr. R. Yoshimura, the Chief of the Department of Inorganic Chemistry, for their encouragement throughout this research and to the former also for the permission of the publication of this paper.

*The Central Laboratory,
South Manchuria Railway Company, Dairen.*

**Über die Staubexplosion von Aluminium-Pulver. I.
(I. Mitteilung der kolloidwissenschaftlichen Untersuchung disper-
sionser Systeme, die die Gas-Phase als ein Komponent enthalten.)**

Von Naoyasu SATA und Yukio HARISAKI.

(Eingegangen am 20. Oktober 1942.)

Einleitung. Die Erscheinung der Staubexplosion ist nicht nur rein kolloidwissenschaftlich sehr interessant, sondern hat auch vom praktischen Gesichtspunkt aus, in positivem wie auch in negativem Sinne, eine wichtige Bedeutung. Und zwar in positivem Sinne steht mit ihr in enger Beziehung, z. B. das Verbrennungsproblem des Kolloidbrennstoffes⁽¹⁾ und in negativem Sinne, das der Vermeidung der Unfallexplosion in den Werkstätten, wo mit brennbaren, staubigen Substanzen umgegangen wird, wie z.B. Kohlen-Bergwerken, Zucker-, Mehl-, Holz-Fabriken usw.⁽²⁾

Trotzdem fehlt darüber ein ausführliches, kolloidwissenschaftliches Studium, vielleicht gerade wegen der Schwierigkeit experimenteller Ausführung, von der wir eine systematische Untersuchung anstellen möchten. Die Fragestellung des Versuches haben wir vorläufig noch auf das Explosions- bzw. Verbrennungsproblem bezogen, welches kolloidwissenschaftlich grundsätzlicher zu dienen scheint. Das Hemmungs- bzw. Vermeidungsproblem der Staubexplosion könnte als Folge davon abgeleitet werden. Als Untersuchungsgegenstand haben wir zuerst Aluminium-Pulver ausgewählt.

(1) R. Auerbach, *Chem. Fabrik*, **1938**, 205; H. Kreisinger, *Trans. Am. Soc. Mech. Eng.*, **60**(1938), No. 4, F, P, 289.

(2) J. Sameshima, „Kôsitugaku“, Tôkyô (1940). S. 716; P. Beyersdorfer „Staub-Explosionen“, Dresden und Leipzig, (1925).

Obwohl es verhältnismässig schwer anzündbar ist, im Vergleich mit hochmolekularen organischen Substanzen, wie Zucker, Mehl usw., wegen seiner leichteren Erhältlichkeit und grösseren Beständigkeit in fein pulvrigen Zustand, haben wir es doch als Versuchsmaterial aufgenommen. Unter Beständigkeit verstehen wir besonders die Feuchtbeständigkeit in dispersem, oberflächenaktivem Zustand. Die organische Natursubstanzen sind meistens als Pulver besonders hygroskopisch, in denen die adsorbierte Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche nicht nur physikalisch sondern auch sogar chemisch, Zersetzung, Schimmelbildung und andere komplizierte Nebenwirkung hervorruft. Das käufliche Aluminium-Pulver haben wir nur nach dem Sieben durch 200 Maschen und Trocknen bei 105–110°C. benutzt. Bei dieser Temperatur zeigt es eine Gewichtsabnahme von 0.35%, welche grösstenteils als Feuchtigkeitswasser zu erklären ist. Mikroskopisch sind Aluminium-Teilchen schuppenförmig, woraus sich vermuten lässt, dass das Pulver durch Klopfmethode aus Aluminium-Folien hergestellt ist. Da das Aluminium-Pulver oberflächlich sehr leicht oxydierbar ist, muss man annehmen, dass alle Teilchen schon zu einem gewissen Grad mit Oxyd-Schicht überdeckt worden sind.

Dieser Oxydationsgrad spielt sicher eine wichtige Rolle zur Staubexplosion, was auch einmal eingehend untersucht werden muss.

Versuchsanordnung.

(a) *Über Dispergierung.* Die Hauptstelle der Versuchsanordnung ist die Dispergierung des Aluminium-Pulvers d.h. die Herstellung der Staubwolke und deren Entzündung.

In erster Zeit hat man es so eingerichtet, dass eine geeignete Menge von Pulver im geschlossenen Raum mit einem Flügelwerk dispergiert wird.

Abb. 1 zeigt z.B. die Apparatur nach G. Bauer⁽³⁾. Aber neuerdings scheint die Staubdispergierung durch Blasen komprimierter Luft empfehlenswerter zu sein, indem man die Pulvermasse mit komprimierter Luft (oder Sauerstoff) durch eine Düse blasend dispergieren lässt.

Abb. 2 stellt einige Beispiele solcher Anordnungen dar.⁽⁴⁾

Wir haben eine etwas umgeformte Apparatur wie nach van der Dussen benutzt. Das Explosionsgefäss ist ein 1 Liter Rundkolben. Der Dispergierungsvorgang ist, ausser der Menge und der Kolloideigenschaften des Pulvers, stark abhängig von der Form und Grösse der Düse, des Pulverbehälters sowie Explosionsgefässes und der Dispergierungsbedingung. Der Hauptteil des kolloidwissenschaftlichen Interesses über Staubexplosion liegt in diesem Punkt, worüber wir später separat eingehend uns beschäftigen möchten.

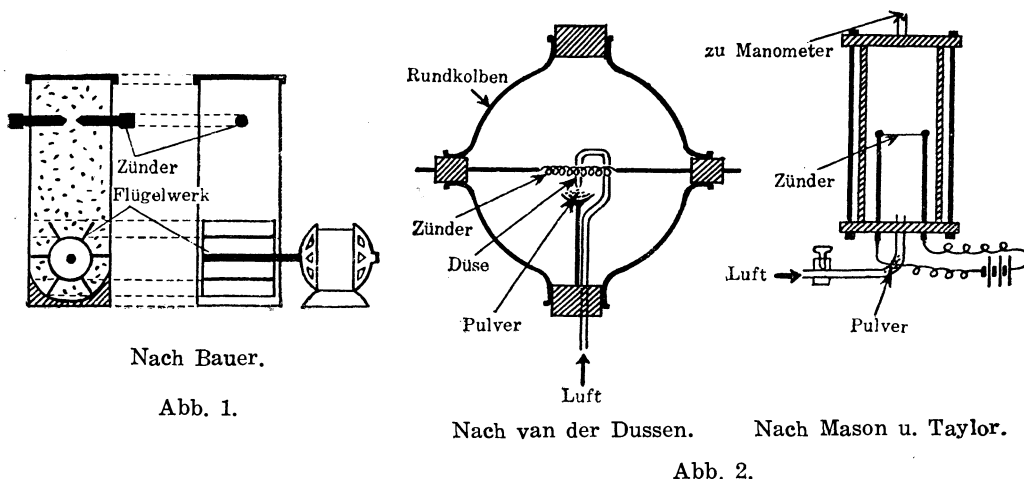
(b) *Die Zündung.* Für die Zündung wurden auch schon einige Möglichkeiten ausgearbeitet. Und zwar gibt es eine Gas-⁽⁵⁾ und elektrische Zündung, worunter die durch elektrisch geglühtes Widerstandsdraht

(3) G. Bauer, *Z.-angew. Chem.*, **30**(1917), 239.

(4) A. van der Dussen, *Rec. trav. chim.*, **54**(1935), 875. W. P. M. Matla, ebendort, **55**(1936), 173. R. B. Mason und C. S. Taylor, *Ind. Eng., Chem.*, **29**(1937), 626.

(5) H. H. Brown, *Ind. Eng. Chem.*, **9**(1917), 269.

(Platin, Nichrom usw.) und die durch Funken oder Bogen möglich ist. (Siehe auch Abb. 1 und 2).



Die Zündung durch Hochspannungsfunken wie bei Verbrennungsmotoren ist laboratoriumstechnisch sehr einfach und praktisch. Aber nach einer Serie von Vorversuchen wurde erklärt, dass sie zur Staubexplosion von Aluminium-Pulver in Luft ganz unbrauchbar ist. Vielleicht können die linienförmigen Funken, obwohl ihre Temperatur sehr hoch ist, keine genügende Wärme übertragen, um das verhältnismässig schwer brennbare Aluminium-Pulver in kurzer Zeit explosionsartig zur Verbrennung zu bringen. In diesem Fall wird die Zündung nur durch geglühtes Widerstandsdraht oder wenigstens genügend starken elektrischen Bogen erzielt. Als Widerstandsdrahtmaterial ist das Platin am besten geeignet. Aber aus Mangel an Platin, mussten wir uns vorläufig mit Nichromdraht begnügen.

Versuchsergebnisse.

(1) *Messung der Temperaturabhängigkeit des Nichromdrahtes.* Wir haben zuerst die Temperaturabhängigkeit eines Nichromdrahtes verschiedener Länge von angewandter Elektrizität gemessen, so dass man umgekehrt die Zündertemperatur in geschlossenem Gefäss einfach und schnell abschätzen kann. Diese Methode ist natürlich nach den Änderungen kleiner Versuchsbedingungen nicht immer exakt reproduzierbar, weil das Gefäss hier kein Vakuum ist, sondern mit Luft erfüllt ist. Aber die direkte Messmethode der höheren Temperatur verlangt immer die Einstelldauer einiger Minuten, und da ein Versuch der Staubexplosion sich in einigen Sekunden vollzieht, hat solche Methode hier jedenfalls keinen Zweck. Der Nichromdraht hat einen Durchmesser von 0.74 mm und wird in Form einer Spirale von 7 mm Durchmesser als Zünder gebraucht. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Widerstandsthermometer gemessen. Abb. 3 zeigt die Messanordnung und Abb. 4, 5 und 6 stellen die Ergebnisse graphisch dar.

Die Temperatur-Kurve in diesem Vorversuch ist gut reproduzierbar. Aber bei den wirklichen Explosionsversuchen schneidet sich die Zündspirale leicht nach einigen Zündungen, trotz der Anwendung gleicher Elektrizitätsmengen, was vielleicht auf die chemische Reaktion des Drahtmaterials mit Luft-sauerstoff, Aluminium-Pulver und andere Explosionsprodukte zurückzuführen ist. Die höchste erreichbare Temperatur mit unserem Nichromdraht ist etwa 930–950°C.

Deswegen ist die Drahtlänge für die höhere Temperatur nicht von so grosser Bedeutung, als mehr zur Zündergrösse

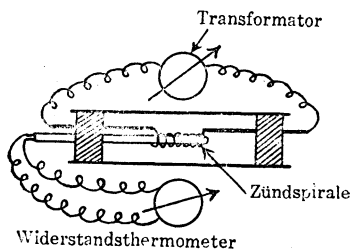


Abb. 3.

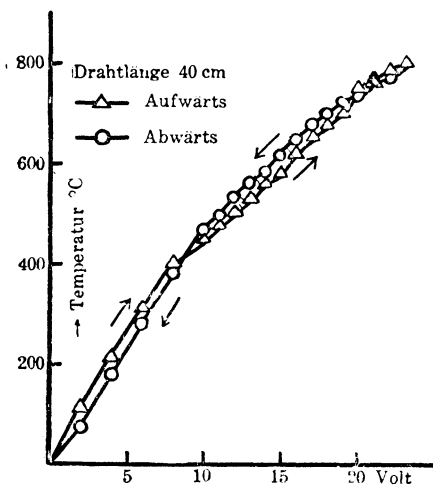


Abb. 4.

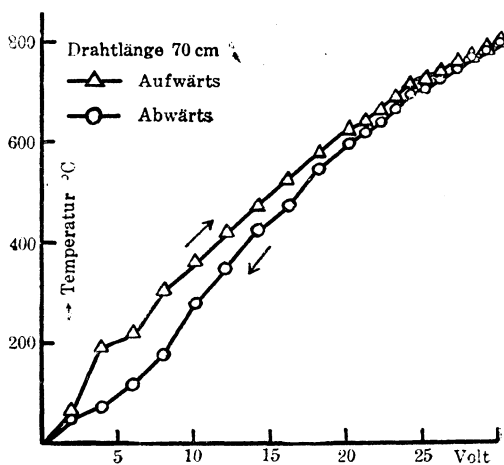


Abb. 5.

(Oberflächengrösse des Zünders). Da für diesen teilweise chemisch veränderten Zünddraht oben-erhaltene Temperaturkurve nicht immer exakt gültig sein mögen, haben wir bei den Explosionsversuchen stets nach ein oder zwei Explosionen den Zünder neu ausgewechselt.

(2) *Untersuchung des Grenzgebietes der Explosion.* Um die Grenzbedingung der Explosion festzustellen, haben wir einige Serien der Versuche angestellt, und zwar Pulvermenge und Zündergrösse, dessen Abstand und Temperatur als Variablen. In Tabelle 1 sind die Ab-

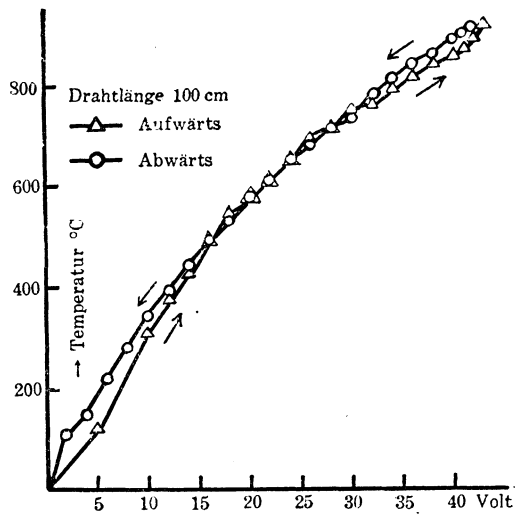


Abb. 6.

hängigkeit der Pulvermenge zum Explosionsdruck und zur Explodierbarkeit zusammengestellt, wobei die Zünderlänge mit 70 cm, der Zünderabstand mit 3 cm und die Zündertemperatur mit 805°C fixiert waren. Der Explosionsdruck ist der beim Explosionsaugenblick erzeugte Druck in cm Hg. Der Zünderabstand ergibt die Entfernung zwischen Pulvermasse und Zündspirale. Die Explodierbarkeit ist mit %-Zahl der Versuche, welche mit Erfolg die Explosion erzeugt haben, geben alle Versuchszahlen ausgedrückt.⁽⁶⁾

Tabelle 1.

Zünderlänge 70 cm.
Zünderabstand 3 cm.
Zündertemperatur 805°C.

Pulvermenge (mg)	100	50	45	40	35	30
Explosionsdruck, cm Hg. (Mittelwert)	33.9	18.95	16.9	18.5	10.5	8.0
Explodierbarkeit (%)	59	44	45	75	43	12

Da die Experimente der Staubexplosionen zu einem experimental sehr schwierigen Versuche gehören, darf die Explodierbarkeit über 50% als recht befriedigend angenommen werden. Also liegt die Explosionsgrenze unter dieser Versuchsbedingung 35 mg Pulvermenge.

Um die Grenzbedingung noch deutlicher zu machen, unter variierender Zünderlänge bzw. dessen Abstand, haben wir einige Versuche angestellt, wie aus den Tabellen 2 und 3 ersichtlich sind.

Tabelle 2.

Zünderlänge 100 cm.

Zünder- abstand, cm	Pulvermenge, mg		
	30	20	10
2	20%	10%	—
1	30%	20%	10%

Tabelle 3.

Zünderlänge 70 cm.
Zünderabstand 3 cm.

%Explodierbarkeit, festgestellt durch	Pulvermenge, mg		
	120	135	150
Entflammen	70%	100%	100%
Explosionsdruck	50%	100%	50%

(6) Um die Explosion zu definieren, gibt es zwei Merkmale, namentlich das Entflammen der Staubwolke oder die impulsive Druckersteigerung. Das Aluminium-Pulver, obwohl seine Menge sehr gering ist, strahlt beim Verbrennen ein sehr starkes Licht aus. Deswegen ist das Entflammen zur Entscheidung erfolgreicher Staubexplosion in diesem Fall nicht geeignet; denn der dabei erzeugte Druck könnte sehr klein sein. So haben wir eine Explosion als erfolgreich angenommen, nur wenn genügender Explosionsdruck nachzuweisen ist. (Siehe Tabelle 3).

Aus der Tabelle 3 erkennt man sich darauf, wie die Explodierbarkeit nach verschiedenen Unterscheidungsmerkmalen veränderlich ist. Die Grenzbedingung der Explosion in unserem Versuch ist: 30 mg Pulvermenge/100 cm Zündlerlänge/1 cm Zündlerabstand/1 l. Explosionsgefäß.

(3) *Über den Explosionsdruck in Abhängigkeit mit der Pulvermenge und dem Zündlerabstand.* Das wichtigste bei der Staubexplosion ist nicht die Explodierbarkeit, sondern die durch Explosion erzeugende Energie, d.h. der Explosionsdruck. Wir haben also den Explosionsdruck untersucht bei verschiedener Pulvermenge, Zündlerabstand und Zündertemperatur. Wegen der Ersparnis des Versuchsmaterials wurde in diesem Versuch die Zündlerlänge bei 40 cm fixiert. Aus einigen Vorversuchen haben wir festgestellt, dass die Zündlerlänge, wenn sie die untere Grenze, etwa 20 cm, überschreitet, auf den Explosionsdruck keinen sehr grossen Einfluss ausübt, obwohl sie zur Explodierbarkeit von wichtiger Bedeutung ist.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Zünder- temperatur .	700°			740°			780°		
Pulvermenge, mg	150	200	250	150	200	250	150	200	250
Zünderabstand, cm:									
3	314	440	460	535	485	360	500	585	393
4	340	440	470	570	600	535	530	590	610
5	440	520	575	475	553	590	550	615	617
6	450	535	570	470	550	600	440	620	660
7	420	483	523	300	450	510	292	570	540
8	—	—	—	—	—	—	—	267	254

Jede Zahl ergibt den Mittelwert des Explosionsdruckes (mm Hg) von wenigstens 10 Versuchen, wo die Staubexplosion erfolgreich gewesen war.

Diese Ergebnisse sind graphisch in Abb. 7–9 übertragen.

(4) *Die Brennbarkeit des käuflichen Aluminium-Pulvers.* Bei der Staubexplosion muss man auch beachten, wieviel Prozent vom eingewogenen Pulver zur Explosion verbraucht wurde, weil es der Oberflächenaktivität des Pulvers proportional sein würde. Da das Aluminium-Pulver nach der Explosion zur Al_2O_3 , welches in Säure bzw. Lauge schwerer löslich als metallisches Aluminium ist, umgewandelt wird, haben wir vorläufig die Analyse folgendermassen durchgeführt. Nach der Ausführung eines Explosionsversuches (Pulvermenge 100 mg) fügt man 40 cc 2%iger Natronlauge in das Gefäß und digeriert die Pulvermasse vorsichtig, um zurückgebliebenes metallisches Aluminium vollständig aufzulösen. Nicht gelöster Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen als Al_2O_3 . Zu konzentrierte Lauge ist nicht zu benutzen, weil sie nicht nur metallisches Aluminium, sondern auch Al_2O_3 löst. Zu diesem Versuch haben wir die Lauge empfohlen als Säure; denn das

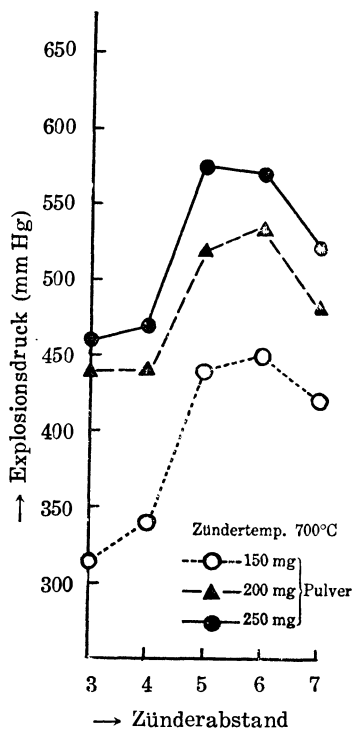


Abb. 7.

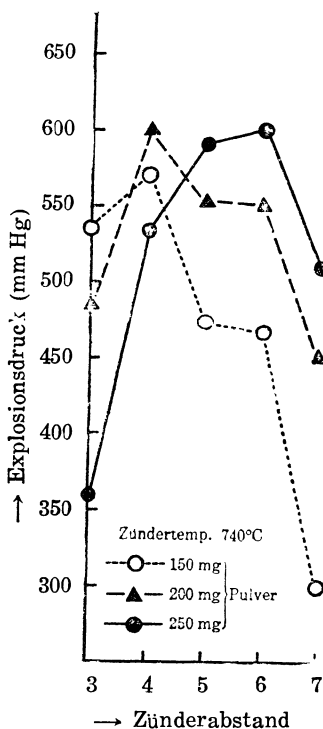


Abb. 8.

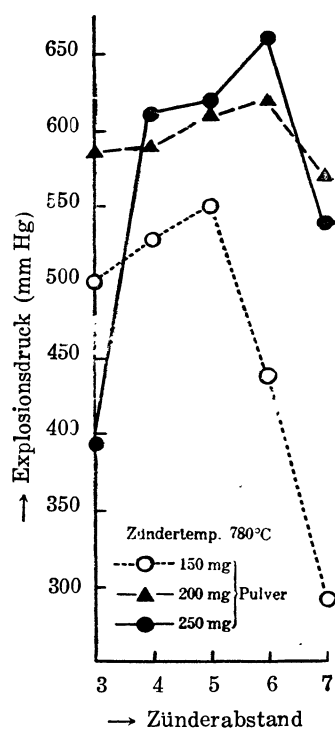


Abb. 9.

käufliche Aluminium-Pulver kann möglicherweise während des Herstellungsprozesses durch Fett oder Öle der Maschinen verschmutzt werden und lässt sich durch Säure nicht leicht angreifen. In der Tat schwimmt dieses Aluminium-Pulver grösstenteils auf dem Wasser. Selbstverständlich dürfen wir dabei nicht übersehen, dass ein Teil des Aluminium-Pulvers wegen der oberflächlichen Autooxydation und anderen Ursache schon oxydiert werden und in unlöslichem Niederschlag übergehen könnte.

Diesen Punkt haben wir durch einige Vorversuche kontrolliert. Tabelle 5 ergibt die Resultate.

Tabelle 5.

(100 mg Pulver mit 40 cc 2%-NaOH behandelt bei Zimmertemperatur).,

		Explosions- druck (cm)	Al ₂ O ₃ gef. (mg)	Mittel- wert	Durch Explosion gebildetes Al ₂ O ₃
Ohne	Explosion		— —	32.0 30.1	} 37 mg
				31	
Nach	Explosion		34.2 37.5	66.7 68.9	
				68	

Daraus lässt es sich berechnen, dass zur Explosion verbrauchtes Aluminium etwa auf 28%.

Erörterung.

Wie erwartet, ist die Staubexplosion eine sehr komplizierte Erscheinung, bei der recht mannigfaltige Faktoren zu einander in Beziehung stehen. In obenstehendem Versuch wurde sie nur von zwei Gesichtspunkten aus untersucht, nämlich hinsichtlich der Pulvermenge und Zündanordnung, in der die letzte, von Zündertemperatur, Zündergrösse und Zünderabstand separate erörtert werden muss.

(a) *Über Pulvermenge.* Die Explodierbarkeit bestimmter Pulvermenge ist von Zündergrösse, dessen Abstand und Dispergierungsart abhängig, von denen der letzte Faktor in diesem Versuch unberührt geblieben war. Im allgemeinen lässt sich sagen; je geringer die Pulvermenge ist, desto grösserer Zünder und dessen nähere Anstellung (kleinerer Zünderabstand) wird verlangt (Tabelle 2). Wohingegen die Zündertemperatur dabei nicht viel zu tun zu haben scheint, wenn sie nur den Schmelzpunkt des Aluminiums (658°C) überschreitet. In diesem Versuch liegt sie zwischen 700 und 800°C , also noch recht weit vom Siedepunkt des Aluminiums (2000°C) entfernt und somit ist nur ein sehr kleiner Dampfdruck zu erwarten. Vermutlich hängt es mit der Oberflächenaktivität des Pulvers eng zusammen, welche von der Erhöhung des Dampfdruckes kleiner Teilchen ⁽⁷⁾ verursacht wird.

Darfür spielt die Teilchengrösse oder Dispersität eine wichtige Rolle, worauf wir später gelegentlich eingehen möchten.

Die minimale Explosionsbedingung haben wir also gefunden: 30 mg Pulver/100 cm Zündergrösse/1.0 cm Zünderabstand/Explosionstemperatur 805°C /1 l. Explosionsgefäss. Mason⁽⁸⁾ hat als Explosionsgrenze 40 mg Pulver/1 l. Luft (Volum des Explosionsgefässes) angegeben. Der grosse Unterschied in ähnlichen Versuchen spricht dafür, wie wichtig es bei der Staubexplosion auf die anderen Faktoren (Kolloideigenschaften des Pulvers, Dispergierungsbedingungen usw.) ankommt.

(b) *Zündergrösse.* Wie bereits erwähnt, ist die Temperatur des Zünders zur Staubexplosion nicht von grosser Bedeutung, sondern dessen Grösse ist das Wichtigste. Es kommt vielleicht davon, weil einzelnes Aluminium-Pulver nicht genügend reaktionsfähig ist und eine bestimmte Menge des Pulvers zu gleicher Zeit entzündet werden muss, um das ganze System zur Explosion zu bringen. Das ist auch der Grund, warum in diesem Fall die Zündung durch elektrischen Funken nicht geeignet ist. Die Zündergrösse ist nun der Drahtlänge proportional. Dementsprechend wird für kleinere Pulvermenge ein grösserer Zünder benötigt und umgekehrt, was in Tabelle 1, 2 und 3 experimentell bestätigt wird.

(c) *Zünderabstand.* Was mit Zündergrösse auch zur Geltung kommt, ist der Zünderabstand. Aus Tabelle 1, 2 und 3 ersieht man, dass der Zünder immer näher zur Pulvermasse gestellt werden muss, je geringer die Pulvermenge ist. Da die Konzentration als ein disperses System, d.h. freier mittlerer Abstand zwischen einzelnen Teilchen der Staubwolke, in erster Annäherung der Entfernung von dem Pulverbehälter umgekehrt sich proportional verhält, so könnte man meinen, dass es eine bestimmte Konzentration oder ein Abstand der Teilchen vorhanden sein

(7) *loc. cit.* J. Sameshima, „Kôsitugaku“, S. 38, Tokyo (1938).

(8) *loc. cit.* Ind. Eng. Chem., **29**(1937), 626.

müsse, in denen ein günstiges Fortschreiten der Staubexplosion erzogen wird. Dafür ist wieder die Dispergierungsbedingung stark abhängig, die, wie erwähnt, vorläufig dahingestellt bleibt.

(d) *Über Explosionsdruck.* Als Unterscheidungsmerkmal des Explosionseffektes ist der beim Moment der Explosion provokierte, impulsive Druck am praktischsten aufzunehmen.

Abb. 4–6 stellen Explosionsdruck-Zünderabstand-Kurven verschiedener Pulvermengen und Zündertemperaturen dar, die ein ausgesprochenes Maximum ergeben. Dies spricht dafür, dass der Explosionsdruck nicht von eingewogener Pulvermenge, sondern mit der Konzentration als dispersem Zustand (Aerosolkonzentration) im Zusammenhang steht.

Es ist beachtenswert, dass die kleinste Pulvermenge (150 mg) den grössten Druck erzeugt, wenn der Zünderabstand klein und die Zündertemperatur hoch ist. Daraus könnte man schliessen, dass mit grösserer Pulvermenge unter diesen Bedingungen die entstandene Staubwolke noch zu konzentriert ist, um eine vollständige Explosion hervorzurufen. Dass man den maximalen Wert des Explosionsdruckes bei mittlerem Abstand, wo die Konzentration der Staubwolke am geeignetsten ist zu einer Explosion, erhält, können wir leicht verstehen. Im allgemeinen bleiben diese Versuchsergebnisse noch halb-quantitativ, bevor wir nicht genauen Bescheid wissen über das Dispergierungsproblem bzw. Herstellungsbedingung der Staubwolke.

(e) *Über die Brennbarkeit.* Es ist mehr verwunderlich, dass nur weniger als 1/3 eigewogenen Pulvers bei der Explosion verbraucht wird (Tabelle 5). Wir besitzen noch zu wenig Material, um zu entscheiden, ob das Resultat wirklich nur die Oberflächenaktivität des Pulvers repräsentiert; denn es gibt ausserdem recht viele hierüber Einfluss gebende Faktoren, wie z.B. die Dispergierungsbedingungen, die Dispersität, die Gestalt und andere kolloidwissenschaftliche Eigenschaften des Pulvers, das stöchiometrische Mengenverhältnis von Aluminium und O_2 im Gefäss, usw. Noch dazu muss, in diesem Fall, die Schwierigkeit oder Ungenauigkeit der Analyse von Al_2O_3 im Zusammensein mit Aluminium auch berücksichtigt werden.

Zusammenfassung.

1) Es wurde die Staubexplosion des käuflichen Aluminiumpulvers in Abhängigkeit mit Pulvermenge und Zündanordnung untersucht.

2) Der elektrische Hochspannungsfunk, trotz seiner hohen Temperatur, ist in diesem Fall zur Zündung nicht geeignet und nur elektrisch geglühtes Nichromdraht anwendbar, was auf die schwere Anzündbarkeit des Aluminium-Pulvers zurückzuführen ist.

3) Es wurde gefunden: je kleiner die Pulvermenge, desto grösser der Zünder und seine nähere Stellung zur Pulvermasse.

4) Die minimale Explosionsbedingung wurde gefunden: 30 mg Pulver/100 cm Zünderlänge/1 cm Zünderabstand.

5) Die Temperatur des Zünders scheint keine grosse Bedeutung für die Staubexplosion des Aluminium-Pulvers zu haben, wenn sie nicht unter $700^\circ C$. liegt.

6) Mit bestimmter Pulvermenge zeigt der Explosionsdruck ein Maximum bei geeignetem Zünderabstand.

7) Diese Erscheinung ist ausserdem noch von Dispersität, Teilchenform und anderen Kolloideigenschaften des Pulvers und dessen Dispergierungsbedingungen stark abhängig, was kolloidwissenschaftlich am interessantesten ist, worüber die Untersuchung demnächst erweitert wird.

Diese Forschung wurde auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka
und Siomi-Institut für physikalische und chemische
Forschung*

Untersuchungen über Mischkatalysatoren. I. Über die Promotorwirkung des Molybdäns und Wolframs auf den Nickelkatalysator für die Hydrierung.

Von Shigeo TANIDA.

(Eingegangen am 30. Oktober 1942.)

Einleitung. Bei der Hochdruckhydrierung sind die Molybdän- und Wolframkatalysatoren in ihrer Wirksamkeit vortrefflich. Dazu pflegen sie gewöhnlich widerstandsfähig gegen Katalysatorgifte zu sein. Es ist erstaunlich, dass die Katalysatorgifte wie z.B. Schwefel in ihrer Wirkung verbessert werden. Bei der Normaldruckhydrierung haben Molybdän und Wolfram keine katalytische Wirkung, ihre Oxyde wirken dehydrierend.

Welche Ergebnisse zeigen nun die Zusätze des Molybdäns oder des Wolframs zu dem Nickel, das bei der Normaldruckhydrierung eine vorzügliche, katalytische Fähigkeit zeigt? Eine eingehende Beantwortung dieser Frage steht noch aus. Es gibt nur wenige im Zusammenhang damit stehende Untersuchungen und Patente. Von Schwab und Nakamura⁽¹⁾ wurde die Hydrierung des Äthylens durch den Nickel-Molybdänkatalysator reaktionskinetisch erforscht. Kingman und Rideal⁽²⁾ teilten mit, dass die molybdänhaltige Heteropolysäure als Katalysator bei der Normaldruckhydrierung des Phenols bei 450°C. in Anwendung kam, und die phosphor-, nickel-, chrom- und siliziumhaltigen Verbindungen wirksam waren. Soviel der Verfasser weiss, sind ähnliche Studien über Nickel-Wolframkatalysatoren nicht zu finden. Ferner sind japanische Patente vorhanden, wo das Hinzufügen von Molybdän bzw. Wolfram zum Nickelkatalysator bei der Hydrierung des Naphthalins vorteilhaft ist, so dass

(1) G.-M. Schwab und H. Nakamura, *Z. physik. Chem.*, B **41** (1938), 189.

(2) F. E. T. Kingman und E. K. Rideal, *Nature*, **137** (1936), 529; *Trans. Faraday Soc.*, **33** (1937), 784.

der binäre Nickel-Molybdänkatalysator bei der Hydrierung ungesättigter und aromatischer Verbindung verwendet wird.^{(3) (4)}

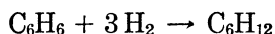
Nun wird die katalytische Wirkung bei der katalytischen Reaktion durch den aktiven Teil des Katalysators hervorgebracht und es ist anzunehmen, dass der an der katalytischen Reaktion teilnehmende aktive Teil auf die chemische Zusammensetzung des Reaktionsstoffes beschränkt wird. Es ist also unmöglich, dass man aus den, mit gewissen Stoffen erhaltenen Ergebnissen ohne weiteres auf das Verhalten anderer Stoffe schliesst. Da ähnliche Studien ausserdem noch nicht genug durchgeführt sind, so ist es sehr gefährlich, wenn man aus einigen Beispielen allgemeine Tatsachen folgert.

In der vorliegenden Arbeit wurden Versuche durchgeführt, bei welchen es sich um die Reaktion Benzol → Zylohexan handelt, die zur typischen Hydrierung gehört, um die Promotorwirkung des Molybdäns und Wolframs auf das Nickel bei der Normaldruckhydrierung zu erforschen.

Versuchsausführung und -ergebnisse.

(1) Vergleich der hydrierenden Wirkung.

Das Bildungsprodukt bei der Hydrierung des Benzols ist Zylohexan, wie folgende Formel zeigt:



Misst man das spezifische Gewicht oder den Brechungskoeffizient des Bildungsöls, so kann man dadurch die hydrierende Wirkung des Katalysators erfahren. Bei vorliegender Untersuchung wurde das spezifische Gewicht des Bildungsöls, der Bequemlichkeit halber, gemessen und die hydrierende Wirkung der Katalysatoren verglichen.

	sp. G. (d_4^{20})	Brech.-exp. (n_D^{20})
Benzol	0.8788 ⁽⁵⁾	1.50137 ⁽⁷⁾
Zylohexan	0.7781 ⁽⁶⁾	1.4264 ⁽⁸⁾

Verhältnis von Wasserstoff zu Benzol. Durch die mit Benzol gefüllte besondere Waschflasche wurde der Wasserstoff mit Benzoldampf gesättigt. Der Thermostat mit dem ersten Sättiger wurde auf 25.0°C. der mit dem zweiten Sättiger auf 20.4°C. gehalten. Das Verhältnis des Wasserstoffes zum Benzol bei 20.4°C. unter dem jeweiligen Luftdruck wurde aus dem Dampfdruck des Benzols auf 9:1 berechnet.⁽⁹⁾

Menge des Katalysators. Um den Vergleich der hydrierenden

(3) Japanisch Patent, 87,036; 87,253.

(4) Japanisch Patent, 109,029.

(5) Brühl, *Ann.*, **200**, 185; *Ber.*, **27**, 1066.

(6) M. Bourguet, *Bull. soc. chim.*, [4] **41**(1927), 1475.

(7) Brühl, *Ann.*, **200**, 185.

(8) M. Bourguet, *Bull. soc. chim.*, [4] **41**(1927), 1475.

(9) Dejardin, *Ann. Physik*, [9] **11**(1913), 253.

Fähigkeit einwandfrei zu gestalten, wog das als Katalysator angewandte Nickelmetall immer 0.5 g. Also ist die Kontaktzeit, je nach dem einzelnen spezifischen Gewicht des Katalysators, verschieden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes war bei der Raumtemperatur 60 ccm./min. und die Kontaktzeit ungefähr eine Sekunde.

Reduktion des Katalysators. Der im später beschriebenen Prozess hergestellte Katalysator wurde ohne Sintern und Oxydieren ohne weiteres in die Reaktionsröhre eingefüllt, der Wasserstoff durchgelassen und dann erhitzt. Es wurde bei einer Reduktionstemperatur von 450°C. und einer Reduktionszeit von 1 Std. gearbeitet, da hierbei beim Vorversuch optimale Wirkung nachgewiesen worden war.

Reaktionstemperatur. Der Katalysator wurde nach der Reduktion unter Durchleiten von Wasserstoff abgekühlt und erst bei 200°C., durch das Umstellen des Hahnes, in den Benzolsättiger eingeführt. Nach einer halben Stunde wurde die Vorlage mit flüssigem Sauerstoff oder Kohlensäure-Eis abgekühlt und so das Bildungsöl kondensiert. Das spezifische Gewicht des Bildungsöls wurde drei Stunden nach Versuchsbeginn bestimmt.

Wasserstoff. Entweder der in der Bombe gefüllte Elektrolytwasserstoff, oder der mittelst Elektrolyse von Alkalilauge mit Nickelelektroden selbstverfertigte Wasserstoff, wurde zunächst in die Flasche für die Gasfüllung eingefüllt und verwendet. Überdies wurden geringe Menge von Sauerstoff im Ausgangswasserstoff entfernt, indem dieser durch Pyrogallol und erhitzten Platinasbest durchgeleitet wurde.

Benzol. Um das Ausgangsbenzol herzustellen, wurde das Handelsbenzol nach der normalen Behandlung mit konz. Schwefelsäure mit Eis abgekühlt, abgeschieden, unter Zusatz von Natriummetall destilliert und auf einem bestimmten Siedepunkt gehalten. Das spezifische Gewicht des raffinierten Benzols stimmte mit dem oben Erwähnten überein.

Katalysator. Nickel: Das angewandte Nickelkarbonat, wurde durch Fällung der wässerigen Lösung von Nickelnitrat (hergestellt von der Firma Kojima, reinst mit Garantieschein) mit Kaliumkarbonat (hergestellt von der Firma Katayama, reinst mit Garantieschein) bereitet. Molybdän: Eine wässerige Lösung von Ammoniummolybdat des Handels, der verdünnte Salpetersäure (sp. Gew. 1.16) zugesetzt wurde, wurde stehen gelassen, der Niederschlag filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Der analytische Wert stimmte mit dem von Molybdänsäure $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ einwandfrei überein.⁽¹⁰⁾ Dieses Produkt wurde in Ammoniakwasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde alsdann das obengenannte Nickelkarbonat hinzugefügt, so dass der Mischkatalysator entstand. Wolfram: Ammoniumwolframat des Handels (hergestellt von der Firma Takeda) kam hierbei zur Anwendung. Dieses wurde in Ammoniakwasser gelöst, und durch Zusetzen vom oben beschriebenem Nickelkarbonat zu der Lösung stellte man den Mischkatalysator her.

Erhaltene Ergebnisse sind tabellarisch zusammengefasst (Tabellen 1 und 2; Abbildungen 1 und 2).

(10) L. Vanino, "Präparative Chemie," 3 Aufl. I Band, 717.

Tabelle 1. Nickel-Molybdän Kontakte.

Molybdän Atome/ 100 Nickel Atome	sp. G. des Bildungs- öls. (d_4^{20})	Hydrierungs- aktivität. (%)
0	0.8686	10.2
5	0.8172	61.2
10	0.7829	95.2
15	0.7810	97.1
30	0.7817	96.4
50	0.7840	94.1
70	0.8765	90.7
100	0.8100	68.3
120	0.8306	47.9
150	0.8369	41.6

Tabelle 2. Nickel-Wolfram Kontakte.

Wolfram Atome/ 100 Nickel Atome	sp. G. des Bildungs- öls. (d_4^{20})	Hydrierungs- aktivität. (%)
0	0.8686	10.2
3	0.8258	52.5
5	0.7797	98.4
10	0.7816	96.5
20	0.7864	91.7
25	0.8358	42.7
30	0.8609	17.8
50	0.8666	11.8

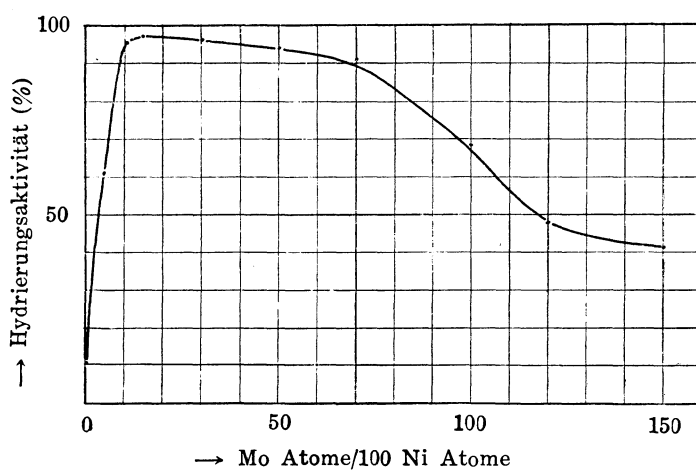


Abb. 1. Die Promotorwirkung des Molybdäns auf den Nickelkatalysator.

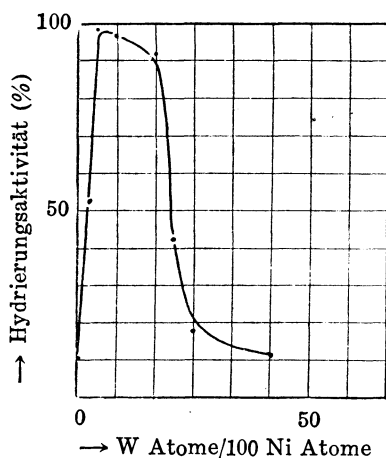


Abb. 2. Die Promotorwirkung des Wolframs auf den Nickelkatalysator.

(2) Bestimmung des spezifischen Gewichtes von jedem Katalysator.

Der Katalysator wurde in den durch die Erfindung besonders hergestellten Behälter für die Reduktion eingefüllt und bei 450°C. reduziert, wonach das spezifische Gewicht des Katalysators bestimmt wurde. Der Endpunkt der Reduktion wurde dadurch festgestellt, dass die Gewichtszunahme von Phosphorpen-toxyd in der am Reduktionsbehälter anschliessenden Röhre kontrolliert wurde.

Tabelle 3. Nickel-Molybdän Kontakte.

Molybdän Atome/ 100 Nickel Atome	sp. G. (d_4^{20})	Farbe
0	8.91	grau .
5	9.03	grauschwarz
10	9.10	"
15	9.16	schwarz
20	8.84	"
25	8.68	"
Molybdän-Katalysator	6.44	blaupurpur

Tabelle 4. Nickel-Wolfram Kontakte.

Wolfram Atome/ 100 Nickel Atome	sp. G. (d_4^{20})	Farbe
0	8.91	grau
3	9.31	grauschwarz
5	9.60	schwarz
10	8.67	"
Wolfram-Katalysator	7.09	"

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Unter den Reaktionsbedingungen scheint der grösste Teil der Molybdänsäure sehr wahrscheinlich als Molybdändioxyd MoO_2 vorhanden zu sein. Nach Friedheim und Hoffmann⁽¹¹⁾ oder nach Guichard⁽¹²⁾ wurde MoO_2 gewonnen, indem Molybdäntrioxyd MoO_3 im Wasserstoffstrom auf 450°C. erhitzt wurde. Spezifisches Gewicht von MoO_2 ist nach

(11) C. Friedheim und M. K. Hoffmann, *Ber.*, **35**(1901), 792.

(12) M. Guichard, *Compt. rend.*, **125**(1897), 26, 105.

Stevanovic⁽¹³⁾ 6.34, nach Mauro und Paubianco⁽¹⁴⁾ 6.44. Die Farbe ist nach Svanberg und Struve⁽¹⁵⁾ schwarzbraun, nach Ott⁽¹⁶⁾ purpurfarbig, nach Ullik⁽¹⁷⁾ tiefblaupurpurfarbig und stimmt mit den vorliegenden Versuchen überein.

Molybdän selbst hat keine Benzolhydrierungsfähigkeit. Wenn es aber zum Nickelkatalysator zugesetzt wird, wird seine hydrierende Fähigkeit stark erhöht. Fügt man 15 Atome Molybdän zu 100 Atomen Nickel hinzu, so lässt sich maximale katalytische Wirkung feststellen.

Ammoniumwolframat selbst scheint unter den Reaktionsbedingungen wahrscheinlich in Form verschiedener Zwischenoxyde von WO_3 - WO_2 vorhanden zu sein. Soweit bekannt ist, lassen sich etwa 10 Arten von Zwischenoxyden des Wolframs herstellen. Das sogenannte Wolframblau ist ein Gemisch von verschiedenen Zwischenoxyden, das durch die Oxydation von Wolframdioxyd WO_2 bzw. durch die Reduktion von Wolframtrioxyd WO_3 zu erhalten ist. Von Anthon⁽¹⁸⁾ wurde ein Gemisch verschiedener Oxyde durch Erhitzung von Ammoniumwolframat im Wasserstoffstrom hergestellt. Berzelius⁽¹⁹⁾ teilte mit, dass Wolframtrioxyd in Abhängigkeit von der Temperatur zunächst zu Wolframblau, dann zum braunen Oxyd und zuletzt zum Metall reduziert wird, wenn es im Wasserstoffstrom erhitzt wird. Wolframtrioxyd ist nach Nordenskjöld⁽²⁰⁾ hellgelb und hat ein spezifisches Gewicht von 6.302–6.384. Nach Karsten⁽²¹⁾ ist sein spezifisches Gewicht 7.1306. Wolframdioxyd ist nach Berzelius⁽²²⁾ braun und hat nach Karsten⁽²³⁾ ein spezifisches Gewicht von 12.11.

Wolfram selbst hat, ähnlich wie Molybdän, keine Benzolhydrierungsfähigkeit. Wenn es aber zum Nickelkatalysator zugesetzt wird, wird sein katalytische Fähigkeit stark vermehrt. Fügt man 5 Atome Wolfram zu 100 Atomen Nickel hinzu, so erhält nun maximale katalytische Wirkung.

Wie aus Abb. 1 und 2 sowie aus dem ermittelten Wert des spezifischen Gewichtes hervorgeht, ist es klar, dass die Wirkung von Molybdän oder Wolfram auf Nickel keine blossе Trägerwirkung, sondern eine Promotorwirkung bedeutet. Die grosse Verschiedenheit der Kurven bei Molybdän und Wolfram dürfte darauf hinweisen, dass beide Promotorwirkungen verschiedenen Wesens sind. Aus der Bestimmung des spezifischen Gewichtes geht hervor, dass das spezifische Gewicht mit dem erhöhten Zusatz des Promotors Molybdän oder Wolfram zum Nickelkatalysator nach und nach steigt, einen maximalen Wert erreicht und dann allmählich sinkt. Von grossem Interesse ist, dass der Katalysator beim maximalen Wert des spezifischen Gewichtes zugleich grösste katalytische Fähigkeit zeigt. Dies gilt für Molybdän und Wolfram. Aber die Zusatzmenge, durch welche das grösste spezifische Gewicht erreicht wird ist verschieden, nämlich 15 Atome Molybdän werden zu 100 Atomen Nickel, 5 Atome Wolfram zu 100 Atomen Nickel zugesetzt. Bei höherem Zusatz wird Molybdän oder Wolfram als blosser verdünnender Bestandteil gemischt. Diese Tatsache weist zweifellos darauf hin, dass der Promotor nicht als einfaches Gemisch seines Oxydes mit Nickel, sondern in folgenden Formen

(13)–(17) J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," Vol. XI (1931), 533.

(18)–(23) J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," Vol. XI (1931), 748.

vorhanden ist: 1) Bildung der Verbindung, 2) Bildung der festen Lösung, 3) Vorgang der Reduktion eines Teiles von Molybdän- oder Wolframoxyd. Durch weitere Versuche sollte es gelingen festzustellen, in welcher Form Molybdän oder Wolfram als Promotor mit Nickel vorliegt.

Herrn Dr. Ing. M. Akita, dem Direktor unseres Instituts sei an dieser Stelle für das Interesse und den Ansporn sowie für die Erlaubnis der Veröffentlichung der Arbeit bestens gedankt.

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

Untersuchungen über Mischkatalysatoren. II. Röntgenographische Strukturanalyse von Nickel-Molybdän- und Nickel-Wolframkatalysatoren.

Von Shigeo TANIDA.

(Eingegangen am 30. Oktober 1942.)

Einleitung. In der ersten Veröffentlichung wurde vom Verfasser berichtet, dass Molybdän oder Wolfram auf den Nickelkatalysator für die Hydrierung starke Promotorwirkung aufweist, und zwar solche binären Katalysatoren, bei denen 15 Atome Molybdän oder 5 Atome Wolfram auf je 100 Atome Nickel kommen. Die grösste Aktivität und das grösste spezifische Gewicht der Katalysatoren fallen zusammen.

Das spezifische Gewicht des binären Katalysators steigt mit dem Zusatz des Promotors Molybdän oder Wolfram zum Nickelkatalysator, erreicht im oben genannten Verhältnis einen maximalen Wert und sinkt dann allmählich. Dies weist darauf hin, dass der Promotor bei seiner kleinen Konzentration nicht als ein blosses Gemisch seines Oxydes mit Nickel, sondern in einer der drei folgenden Formen vorliegt: 1) Bildung der neuen Verbindung, 2) Bildung der festen Lösung, 3) Teilweises Fortschreiten der Reduktion von Molybdändioxyd oder Wolframoxyd. Untersuchungen über den Einfluss des Promotors auf die Katalysatordichte sind sehr selten. Von Audibert und Raineau⁽¹⁾ stellten fest, dass die Dichte des aktiven Katalysators kleiner als die des passiven ist. Griffith und Hill⁽²⁾ berichten, dass die Katalysatordichte dann mit steigender Konzentration des Promotors wächst, wenn Siliziumdioxyd als Promotor bei der Zersetzungsreaktion des Kohlenwasserstoffes (Hexan, Zyklohexan) zu dem Molybdänoxydkatalysator hinzugefügt wird, einen gewissen

(1) E. Audibert und A. Raineau, *Compt. rend.*, **197**(1933), 596.

(2) R. H. Griffith und S. G. Hill, *Proc. Roy. Soc., A* **148**(1935), 194.

grössten Wert erreicht, wobei der aktive Katalysator auch einen grössten Wert hat, und darauf nach und nach herabsinkt. In diesem Falle behaupten sie, dass Siliziumdioxid in das Raumgitter eintritt. Die Katalysatordichte steht vermutlich in keinem direkten Zusammenhang mit der katalytischen Fähigkeit. Aber diese dürfte mit der Veränderung von Dichte, Farbe u.s.w. zusammenhängen, weil sie eine grundlegende Veränderung der Verbindung darstellt.

Betreffs der Beziehung zwischen der Aktivität des Mischkatalysators und dessen Kristallstruktur liegen bis jetzt zahlreiche Untersuchungen über verschiedene Reaktionen und verschiedene Katalysatoren vor. Die Versuchsergebnisse sind entsprechend der Art der Reaktion und des benutzten Katalysators abweichend und kompliziert. Von Long, Frazer und Ott⁽³⁾ wurde festgestellt, dass der Katalysator mit flächenzentriertem Würfelgitter bei der Hydrierungsreaktion des Benzols Aktivität besitzt, aber solcher mit körperzentriertem Würfelgitter fast keine Aktivität hat. Schenk und Wesselkock⁽⁴⁾ fanden, dass der Oxydierungskatalysator, welcher denselben Gittertyp und dieselbe Gitterkonstante wie das Ausgangsoxyd hat, d.h. ein solcher der mit dem Ausgangsoxyd Mischkristalle oder homogene Phasen bilden kann, Promotorwirkung aufweist. Schwab und seine Mitarbeiter,^{(5) (6) (7) (8)} die auf Grund von ihren Untersuchung über die Zersetzungsreaktion des Stickoxyduls die Wirkungsfunktion und den Aufbau des Mischkatalysatoroxydes bestätigten, wiesen darauf hin, dass die Veränderung der Aktivität, teils durch die Bildung der aktiven Verbindung, teils durch die Bildung der passiven Verbindung oder durch die blosse Verhütung von Sintern hervorgerufen wird. An Molybdänoxid-Siliziumdioxid- und Zinkoxyd-Chromoxydkatalysatoren wurde von Griffith und Hill⁽⁹⁾ sowie Smith und Hawk⁽¹⁰⁾ festgestellt, dass die Veränderung in der Kristallstruktur unmerkbar ist, auch wenn die Aktivität des Katalysators sich stark verändern mag. Ausserdem wurde am Kupfer-Nickelkatalysator von Schwab u.s.w. gefunden, dass Kupfer und Nickel Mischkristalle bilden, wobei die hydrierende Fähigkeit für Zimtsäure sich mit der Veränderung seiner Gitterkonstante verändert.

Von den Untersuchungen über die Kristallstruktur von Nickel-Molybdän-Mischkatalysatoren werden nur die zwei folgenden erwähnt: Von Kingman und Rideal⁽¹¹⁾, die bei der Bildungsreaktion des Benzols durch die Reduktion von Phenol molybdänhaltige Heteropolysäure als Katalysator zur Anwendung brachten, wurde gefunden, dass $R_n[Ni(MoO_4)_6]$ ($R=H, NH_4, K$ u.a.) von zahlreichen Katalysatoren auch Aktivität besitzt. Sie führten die Röntgenstrukturanalyse dieses Kataly-

(3) J. H. Long, J. C. W. Frazer und E. Ott, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**(1934), 1101.

(4) Schenk und Wesselkock, *Z. anorg. Chem.*, **184**(1929), 39.

(5) G.-M. Schwab und H. Schultes, *Z. physik. Chem.*, B **25**(1934), 411.

(6) G.-M. Schwab und H. Schultes, *Z. angew. Chem.*, **45**(1932), 341.

(7) G.-M. Schwab und H. Schultes, *Z. physik. Chem.*, B **9**(1930), 265.

(8) G. Wagner, G.-M. Schwab und R. Staeger, *Z. physik. Chem.*, B **27**(1934), 439.

(9) R. H. Griffith und S. G. Hill, *Proc. Roy. Soc.*, A **148**(1935), 194.

(10) D. F. Smith und C. O. Hawk, *J. Phys. Chem.*, **32**(1928), 415.

(11) F. E. T. Kingman und E. K. Rideal, *Nature*, **137**(1936), 529; *Trans. Faraday Soc.*, **33**(1937), 784.

sators durch, nach welcher nur die Linie vom Molybdändioxyd erscheint, aber keine Linie vom Nickel erkannt wird, was den ganz schwachen Linien vom Nickel oder der Bildung der festen Lösung von Molybdändioxyd mit Nickel zugeschrieben wird, und zogen die Schlussfolgerung, dass die daraus folgende Verzerrtheit des Raumgitters vermutlich in den Versuchsfehler einzuschliessen ist. Von Schwab und Nakamura,⁽¹²⁾ welche die Reaktionskinetik über die Hydrierung des Äthylens mit dem Nickel-Molybdän-Katalysator studierten, wurde auf Grund der Röntgenanalyse festgestellt, dass der Nickelkatalysator, der durch das Mischen des Nickel-oxydes mit dem Molybdänoxyd hergestellt wurde, aus Molybdändioxyd und Nickel besteht, und ein Teil vom Zusatzmolybdän als Molybdänelement mit Nickel feste Lösung bildend vorliegt. Aus der Untersuchung über die Adsorptions- und Diffusionskinetik kamen sie im Gegensatz zu den vorerwähnten Ansichten von Kingman und Rideal zum Ergebnis, dass der nutzbare Katalysator unkristallisiertes Nickel ist und Molybdändioxyd als verdünnender Bestandteil vorhanden ist.

Die Untersuchung über die Kristallstruktur des Nickel-Wolfram-katalysators fehlt noch, soviel der Verfasser weiss.

Versuchsausführung und -ergebnisse.

A) Nickel-Molybdänkatalysator.

1) Herstellung der Probe. Die Mischkatalysatoren, bei welchen 5, 15, 25 und 100 Atome Molybdän zu je 100 Atomen Nickel auf ähnlichem Wege wie beim ersten Bericht hinzugefügt wurden, und welche bei 450°C. durch Wasserstoff reduziert wurden, wurden nach der Abkühlung im Wasserstoffstrom in das vorher auf dem Wasserbad geschmolzene, Paraffin von der Firma Merck (Schmelzp. 46–48°C.) eingeworfen und befestigt. Das Paraffin wurde in etwa 1 mm. dicke Probestäbe geschnitten und für die Aufnahmeprobe benutzt. Zum Vergleich wurden Paraffin, Nickel- und Molybdänkatalysator im einzelnen in ähnlicher Weise aufgenommen.

2) Röntgenaufnahme. Es wurde die Röntgenaufnahme mit der Debye-Scherrerkamera von 55.5 mm. Durchmesser auf Kristallpulververfahren produziert. Als Antikathode der Röntgenröhre diente Eisen, so dass die Röntgenstrahlen $K\alpha_1$ (1.93₂ Å.), $K\alpha_2$ (1.93₆ Å.)- und $K\beta$ (1.75₃ Å.)- Strahlung des Eisens sind, wobei $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ nach $K\alpha$ (1.93₄ Å.) gerechnet wurden. Die Stromstärke beträgt 8 ma. bei 45 kv. und die Belichtungszeit 2.0–2.5 Stdn. Da das Röntgenbild infolge des dickeren Probestabs und anderer Ursachen nicht scharf war, wurde die Messung vom Braggischen Reflexionswinkel nicht genau durchgeführt.

3) Versuchsergebnisse. Es bedeuten: Ni-Mo(5), Ni-Mo(15), Ni-Mo(25) und Ni-Mo(100)=Zusatz von 5, 15, 25 und 100 Atome Molybdän zu je 100 Atomen Nickel. Abb. 1=Das zum Vergleich auf gewöhnliche Weise aufgenommene Molybdändioxyd als Normalprobe. Abb. 3=Probe von Molybdän selbst. Abb. 4=Probe vom Nickel selbst.

Abb. 1 und 3 sind ganz dieselben, da Molybdän selbst als Molybdändioxyd vorliegt. Die Beugungslinie wird mit steigendem Zusatz von

(12) G.-M. Schwab und H. Nakamura, *Z. physik. Chem.*, B 41 (1938), 189.

Abb. 1. MoO₂ (Normalprobe).

Abb. 2. Paraffin.

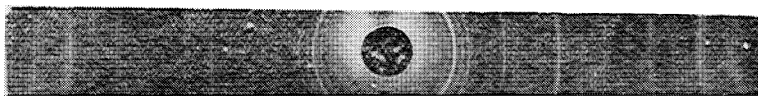


Abb. 3. Molybdänoxyd.



Abb. 4. Nickel.

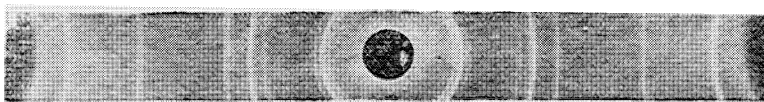


Abb. 5. Ni-Mo (5).



Abb. 6. Ni-Mo (15).



Abb. 7. Ni-Mo (25).



Abb. 8. Ni-Mo (100).

Molybdän verschoben. Daraus ergibt sich, dass Molybdän sich in Nickel löst und feste Lösungen bildet.

Die Auswertung der Aufnahme ergab in Tabelle 1 zusammengefasstes Ergebnis.

Tabelle I.

Paraffin		Molybdänoxid		Nickel		Ni-Mo (5)		Ni-Mo (15)		Ni-Mo (25)		Ni-Mo (100)		
I.	2r	I.	2c	I.	2r (h k l)	I.	2r	I.	2r	I.	2r	I.	2r	I.
m. (β)	25.0	sch. (β)	24.0 (p)	sch. (β)	25.0 (p)	sch. (β)	24.8	m. (β)	24.8	m. (β)	25.0	sch. (β)	23.7	
s.st.	27.4	st.	26.6 (p)	st.	27.6 (p)	st.	27.5	st.	27.2	st.	26.4	st.	26.8	
st.	30.7	m.	29.6 (p)	sch.	30.4 (p)	m.	30.4	m.	30.2	m.	29.4	m.	29.9	
m.	51.2	st.	32.1	m. (β)	51.0 (1 1 1)	m. (β)	50.5	m.d. (β)	50.6	m.d. (β)	49.4	sch.d. (β)	49.9	sch. 32.5
sch.	53.6	sch. (β)	41.6	s.sch.	53.8 (p)	s.sch.	53.6	sch.	53.5	m.	53.1	sch.d. (β)	41.3	sch. 41.3
		s.st.	46.0	s.st.	56.4 (1 1 1)	s.st.	55.8	s.sch. (β)	55.5	st.	54.6	st.d.	55.0	m. 46.3
		sch.	50.3	sch. (β)	59.2 (2 0 0)	s.sch. (β)	58.6	s.sch. (β)	59.7					
		sch.	53.0	st.	65.8 (2 0 0)	st.	65.4	st.d.	64.8	m.	63.8	m.	64.3	
		sch.d. (β)	59.8	sch. (β)	87.8 (2 2 0)	sch. (β)	87.2	sch.d.	86.5					
		st.d.	67.2	st.	99.8 (2 2 0)	st.	99.0	st.d.	98.1	m.	97.2	m.d.	98.0	s.sch. 60.9
		m.d.	76.2	sch. (β)	108.7 (3 1 1)	sch.	108.0	sch.d.	107.0					m. 67.4
		st.	84.9	s.sch. (β)	116.1 (2 2 2)	s.sch.	115.6							s.sch. 76.7
		sch.	86.3	s.st.	127.6 (3 1 1)	st.	126.9	st.d.	125.4	m.	125.3	m.d.	124.5	sch. 85.4
		sch.d.	94.0	m.	140.2 (2 2 2)	m.	—	m.d.	136.7	m.d.	137.6	m.d.	137.0	
		{ m.	102.7									s.sch.d.	103.7	
		{ m.	104.7											
		sch.	112.8											s.sch. 113.5
		sch.d.	122.3											m.d. 124.5
		st.	124.5											
		sch.	135.5											
		m.	138.0											
		st.	141.3											

Anmerk. Hierin ist: 1) I.: Intensität der Beugungslinie; s.sch.: sehr schwach; sch.: schwach; m.: mittel; st.: stark; s.st.: sehr stark; d.: diffus. 2) 2r: Abstand der rechts und links gegenüberliegenden Linien in mm. 3) (h k l): Millerindizes, welche nur beim Nickel hinzugefügt wurden. Dies gilt auch für die feste Lösung. 4) p.: die mit Paraffin reflektierte Linie. (β): die mit Fe K₃ reflektierte Linie. 5) An den Proben von Ni-Mo (100) wurden die Linien von Paraffin und der festen Lösung in erster Reihe, die Linie von Molybdänoxid in zweiter eingetragen.

Aus Tabelle 1 kann man die Gitterkonstante der festen Lösung wie in Tabelle 2 gezeigt berechnen.

Tabelle 2.

Gittertyp	Molybdän Atome/ 100 Nickel Atome	Gitter- konstante (Å.)
Kubisch flächenzentr.	0	3.51
"	5	3.53
"	15	3.55
"	25	3.55
" + MoO ₂	100	3.54 ₅

B) Nickel-Wolframkatalysator.

1) Herstellung der Probe. Die Mischkatalysatoren, bei welchen 3, 5 und 10 Atome Wolfram zu je 100 Atomen Nickel auf ähnlichem Wege wie im ersten Bericht beschrieben hinzugefügt wurden, und welche bei 450°C. durch Wasserstoff reduziert wurden, wurden wie oben beschrieben in das geschmolzene Paraffin eingeworfen und befestigt. Hiermit wurde die Aufnahmeprobe gemacht. Zum Vergleich wurde die Probe vom Wolframkatalysator selbst hergestellt.

2) Röntgenaufnahme. a) Wie erwähnt wurde die Kristallpulveraufnahme mit der Debye-Scherrerkamera von 55.5 mm. Durchmesser mittels der charakteristischen Röntgenstrahlen des Eisens (K_{α} , K_{β}) hergestellt. b) Es wurde die Rückstrahlaufnahme mit derselben Debye-Scherrerkamera mittels der charakteristischen Röntgenstrahlen des Kupfers ($K_{\alpha}=1.53_{\theta}$, $K_{\beta}=1.38_{\theta}$) hergestellt, um die Gitterkonstante genau zu messen und das Vegardsches Diagramm zu finden.

3) Versuchsergebnisse. a) Röntgenbilder mittels der charakteristischen Röntgenstrahlen des Eisens. Es bedeuten: Ni-W(3), Ni-W(5) und Ni-W(10)=Zusatz von 3, 5 und 10 Atome Wolfram zu je 100 Atomen Nickel. Abb. 12=Probe von Wolfram selbst.



Abb. 9. Ni-W (3).



Abb. 10. Ni-W (5).

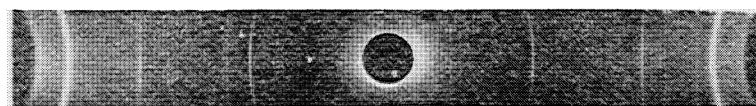


Abb. 11. Ni-W (10).

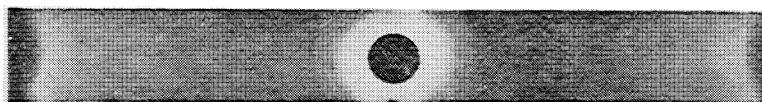


Abb. 12. Wolframoxyd.

Vergleicht man die Beugungsbilder von Ni-W(3), Ni-W(5) und Ni-W(10), so lässt sich kein grosser Unterschied erkennen, jedoch sind die Linien von Ni-W(5) und Ni-W(10) breiter und unschärfer als die von Ni-W(3).

b) Röntgenbilder mittels der charakteristischen Röntgenstrahlen des Kupfers sind in Abb. 13, 14 und 15 gezeigt.



Abb. 13. Ni-W (3).



Abb. 14. Ni-W (5).



Abb. 15. Ni-W (10).

Aus den Beugungslinien von (1 3 3) und (0 2 4), welche in der Nähe des Beugungswinkels von 73° und 78° erscheinen wurde die Gitterkonstante berechnet (Tabellen 3 und 4).

Tabelle 3.

(h k l)	Ni-W (3)		Ni-W (5)		Ni-W (10)	
	I.	2r	I.	2r	I.	2r
(0 2 4)	m.	23.7	m.	23.7	m.	24.2
(1 3 3)	m.	34.1	m.	34.1	m.	34.7

Tabelle 4.

Gittertyp	Wolfram Atome/ 100 Nickel Atome	Gitter- konstante (Å.)
Kubisch flächenzentr.	0	3.515
"	3	3.514
"	5	3.514
"	10	3.516

Der vorerwähnte Messwert nähert sich der Gitterkonstanten des Reinnickels $a=3.515$ A. an.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

1) *Nickel-Molybdänkatalysator*. Die Tatsache, dass die Beugungslinie sich mit steigendem Zusatz von Molybdän verschiebt, weist darauf hin, dass Molybdän sich im Nickel löst und eine feste Lösung bildet. Nickel ist von flächenzentriert-kubischem Typ und sein Atomradius beträgt 1.24 A., aber Molybdän von körperzentriert-kubischem Typ und sein Atomradius 1.40 A. Löst sich deshalb Molybdän im Nickel auf, so lässt sich selbstverständlich vermuten, dass das Raumgitter sich ausdehnt. Das Rechnungsergebnis der Gitterkonstante zeigt, dass sie sich mit steigendem Zusatz von Molybdän erhöht, d.h. Molybdän sich im Nickel löst. Wie aus dem Vegardschen Diagramm, das die Beziehung zwischen Zusammensetzung und Gitterkonstante darstellt, hervorgeht, liegt die Löslichkeitsgrenze der festen Lösung in der Nähe von Ni-Mo(15).

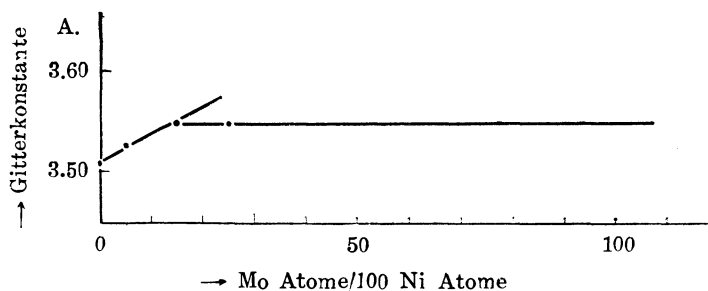


Abb. 16. Vegardsches Diagramm.

Ni-Mo(100) ist ein Gemisch der festen Ni-Lösung von Ni-Mo(15) mit Molybdändioxyd, wie dies aus der Abb. 16. zu ersehen ist. Ähnliches gilt vermutlich auch für Ni-Mo(25), wobei aber die Beugungslinie von Molybdändioxyd wegen seines geringen Gehaltes auf dem Film unbemerkbar sein könnte. Kurz, Molybdän bildet eine feste Ni-Lösung und liegt, über der Löslichkeitsgrenze (beim Zusatz von etwa 15 Atomen Molybdän zu 100 Atomen Nickel) als Molybdändioxyd vor. Der Mischkatalysator, welcher die Zusammensetzung dieser Löslichkeitsgrenze hat, besitzt die grösste hydrierende Fähigkeit für Benzol, d.h. die feste Lösung von Ni-Mo hat die Aktivität, aber MoO_2 ist als blosser, verdünnender Bestandteil vorhanden.

2) *Nickel-Wolframkatalysator*. Der Atomradius von Nickel beträgt 1.24 A., der von Wolfram 1.41 A. Löst sich deshalb Wolfram unter Bildung der festen Lösung in Nickel, so lässt sich natürlich vermuten, dass das Raumgitter sich ausdehnt. Aber nach dem Messergebnis der Gitterkonstante stimmen die Gitterkonstanten von Ni-W(3), Ni-W(5) und Ni-W(10) mit der von Nickel überein. Dies schliesst aus, dass Wolfram als feste Lösung im Nickel vorhanden ist. Die Beugungsbilder mittels der charakteristischen Röntgenstrahlen des Eisens von Ni-W(3), Ni-W(5) und Ni-W(10) sind fast dieselben, aber die Linien von Ni-W(5) und

Ni-W(10) sind breiter und unschärfer als die Linie von Ni-W(3). Dies weist darauf hin, dass das Korn vom Nickel durch die Wirkung von Wolframoxyd verfeinert wurde. Deshalb erfährt die Katalysatorfläche eine Vergrösserung, was zur Ursache der steigenden Aktivität gehören dürfte. Über die Tatsache, dass Ni-W(5) das grösste, spezifische Gewicht hat, sollen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Zum Schluss möchte der Verfasser Herrn Dr. Ing. M. Akita, dem Direktor unseres Instituts für die Anregung und für die Erlaubnis der Veröffentlichung der Arbeit verbindlichst danken. Auch Herrn S. Morikawa, Mitglied unseres Laboratoriums sei für die Herstellung des Röntgenbildes und anderer Unterstützungen bei der Durchführung der Versuche bestens gedankt.

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

Hydrogenation and Polymerisation Reactions of Acetylene. III.^(*) Kinetics of Polymerisation by Use of Thermal Separation Column. I.

By Osamu KIMURA and Kozo HIROTA.

(Received November 18, 1942.)

Introduction. The literature on the polymerisation of acetylene is voluminous⁽¹⁾, but practically all of it deals with the yield and products of polymerisation by flow method.⁽²⁾ The work dealing with the kinetics of the reaction is only due to Pease,⁽³⁾ Schläffer and Brunner⁽⁴⁾ and Taylor and Hook.⁽⁵⁾ The results of these investigations clarify the reaction to some extent, but these results do not coincide with each other quantitatively. The followings are the brief historical survey of the kinetics of the concerned reaction.

Summary of the Previous Results. The thermal reaction of acetylene is chiefly consisted of polymerisation and decomposition reactions. At low temperatures, below 600°C, polymerisation predominates, the products being either yellow solid, probably cuprene, or liquid of aromatic character. From 600 to 1000°C, both polymerisation and decomposition occur, main decomposition products being free carbon, hydrogen and methane. Bone and Coward,⁽⁶⁾ for instance, found that, at 800°C and higher temperatures, acetylene always flashed as soon as admitted to the reaction vessel unless largely diluted with nitrogen or hydrogen. According to them, the products of the reaction are as follows:

Temp. (°C.)	600	1000
Liquid products (% of C ₂ H ₂ consumed)	19	7.5
Gaseous products (in mole %)	{ C ₂ H ₂ 1.35	1.55
	{ C ₂ H ₄ 0.45	2.60
	{ C ₂ H ₆ 0.50	0.00
	{ CH ₄ 32.40	36.00
	{ H ₂ 63.50	59.85

The above figures show that the decomposition is remarkable at 600°C. The first data of any kinetic significance were obtained by Pease,⁽³⁾

(*) Second report, this Bulletin, **18**(1943), 13.

(1) Egloff, "Reactions of Pure Hydrocarbons," 395, New York (1937).

(2) G. Kita, T. Mazume, S. Wada, and R. Abe, *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **29**(1926), 738, 843. S. Iki and R. Ogura, *ibid.*, **30**(1927), 461. S. Hujio, *ibid.*, **31**(1928), 77. Y. Kato and H. Aikawa, *J. Electrochem. Assoc. Japan*, **3**(1935), 261. I. Orito, *ibid.*, **7**(1939), 51. T. Hujisaki, *J. Fuel Soc. Japan*, Sect. 1, **20**(1941), 782.

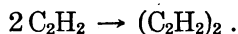
(3) Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**(1929), 3470.

(4) Schläffer and Brunner, *Helv. Chim. Acta*, **13**(1930), 1125.

(5) H. A. Taylor and van Hook, *J. Phys. Chem.*, **39**(1935), 811.

(6) Bone and Coward, *J. Chem. Soc.*, **93**(1908), 1197.

using a flow method. He found that at low temperatures the reaction was almost entirely polymerisation, very little gases, such as hydrogen, methane, and olefins, being formed at temperatures 550–600°C. Pease suggested that the primary product was $(C_2H_2)_4$. On the other hand, Zelinski⁽⁷⁾ found diacetylene to be a product, and suggested that the primary step was



Pease found that the reaction was roughly bimolecular, although he did not investigate thoroughly on the order of the reaction. The reaction was also studied by Schläffer and Brunner.⁽⁴⁾ They stated that the velocity constants fell when calculated for a first-order reaction, and rose when calculated for a second-order change. In their paper, however, no data of any kind are described except for one run at 420°C, so that the result is not so reliable.

A more thorough investigation was made by H. A. Taylor and van Hook,⁽⁵⁾ who also employed the static method. They followed the reaction by pressure change and obtained considerably reproducible results, provided that the reaction vessel was aged for one or two runs. In their paper, however, no analysis of any kind was described, so that it was not certain that the pressure change was a reliable measure of the extent of the reaction. In the evaluation of velocity constant, it was necessary to assume that the reaction product was $(C_2H_2)_4$. The reaction was apparently bimolecular in the early stages, but deviated later. The velocity constants also depended on the initial pressure, and at 495°C, which was the lowest temperature, the velocity constant of the initial pressure 24 mm. is about one fourth or one fifth of that at the initial pressure 748 mm. At higher temperatures, the deviation is said to increase, although no data are given. These increasing deviations were attributed to the overlapping of decomposition, and the extrapolated value of velocity constant to infinite initial pressure was adopted, assuming that the predominating reaction is polymerisation at high pressure. The velocity constants obtained by them were greater than those of Pease by a factor of about two. Their results lead to an activation energy of 41.3 kcal. at 495°–535°C, but as there exist the above mentioned defects, both theoretical and experimental, this value may not be so accurate.

Such being the present situation of the kinetics of the polymerisation of acetylene, more accurate investigations are yet necessary, but a further development may be difficult by the usual method. To avoid these difficulties, such method as to suppress the decomposition, and also to remove the reaction products from the reaction system successively is desirable. To fulfil this demand, we have paid attention to the principle of thermal diffusion, and adopted the thermal separation column of Clusius and Dickel⁽⁸⁾ as reaction vessel. The experiments according to this principle was first carried out by a flow method and the results were reported in the previous paper.⁽⁹⁾

(7) Zelinski, *Ber.*, **57**(1924), 264.

(8) K. Clusius and G. Dickel, *Naturwissenschaften*, **26**(1938), 546.

(9) O. Kimura and K. Hirota, this Bulletin, **18**(1943), 13.

The Principle of the Present Method. Generally, when a mixture of two gases is enclosed in the thermal separation column of Clusius and Dickel, the enrichment of the heavier component may occur in the colder region by the combined action of thermal diffusion and the counter flow in the apparatus. Now, suppose that the acetylene is introduced into such an apparatus, the filament of which is heated sufficiently to cause polymerisation, then the reaction will be carried on under such favourable circumstances as follows: (1) the movement of the polymerised product from the reaction zone to the cold region, (2) the prevention of the decomposition of the produced substances, and (3) the removal of the reaction heat. Owing to these circumstances, the polymerisation may be the main reaction and the decomposition and other sub-reactions may be avoided. The experimental results have proved the validity of this theory. Here an example will be described to show the absence of decomposition from the data of gas analysis and also from carbon balance.

Experiment 6.

Reaction temperature 800°C, Flow velocity 4 l./hr.

Gas contraction	Gas Analysis (%)									c.c. of oil per l. of C_2H_2 consumed
	CO_2	C_2H_2	C_2H_4	C_nH_m	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2	
22%	1.8	93.4	0.0	0.0	0.3	0.4	0.0	0.0	4.1	1.11

The above result that the reaction is nearly pure polymerisation at such high temperature as 800°C enables us to study the kinetics of polymerisation with high accuracy. It is true that the existence of temperature gradient in the reaction vessel makes the evaluation of the true velocity constant much complicated, but this point can be solved by mathematical calculations, which will be published in a later paper. The followings are the results of experiment using thermal separation column as reaction vessel.

Apparatus and Experimental Procedures. The apparatus is quite the same as that which is available for general kinetic investigation of gaseous reaction, except that the reaction vessel is substituted by a thermal separation column. The apparatus is shown schematically in Fig. 1. In the figure, A is a reservoir of acetylene, B a mercury manometer for observing the pressure of reaction vessel, and C a thermal separation column of heated wire type, the length and the diameter of which are 100 cm. and 1.5 cm., respectively. At the center of the column a tungsten wire is situated

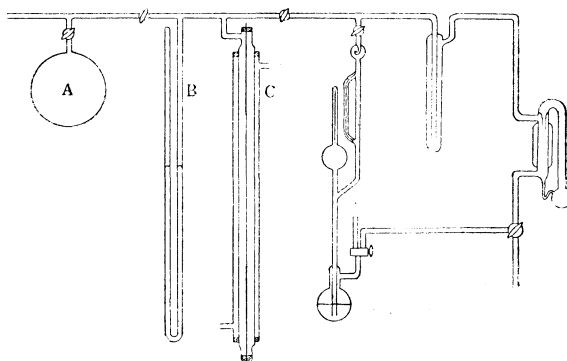


Fig. 1.

the upper and the lower ends being connected to copper wires, which serve as leading wires of electricity. The diameter and the length of the tungsten wire are 0.01 cm. and 51.0 cm., respectively. A direct current was used to heat the filament, the temperature of which was controlled by the current. The current and the voltage were read exactly in order to determine the temperature of the filament. The outer wall of the column was cooled by tap water. Of course, the temperature of the outer wall must be exactly constant, as its temperature fluctuation causes the errors in pressure measurement. This condition was fulfilled by flowing tap water in high velocity. The temperature fluctuation was less than $\pm 1^\circ\text{C}$.

Acetylene was generated from calcium carbide and water. The gas was purified by passage through an acidic copper sulphate solution, a potassium chromate solution, and an alkaline pyrogallol solution. The gas was then dried by calcium chloride. The purity of acetylene was 99.0%.

The experimental procedures were as follows: The reaction vessel was first evacuated thoroughly, and then filled with acetylene to a certain pressure. The electric current was then switched on and the pressure decrease was followed by the manometer. After each run, the apparatus was thoroughly evacuated for two hours with a mercury vapour pump.

Experimental Results. As was described in the previous paper,⁽⁹⁾ the material of the filament is an important condition to prevent the decomposition, and consequently to obtain a good yield of polymerised oil. Any metal which has catalytic power did not give a good result. Tungsten wire was found after many experiments to give a good result. Judging from this fact, we can suppose that the tungsten wire acts merely as heat source and has no catalytic activity. The reproducibility of the observed velocity constants in this experiment supports above supposition. The strict determination of the homogeneity of the reaction is, however, a remaining problem.

The experiments were carried out changing the initial pressure and the reaction temperature. The results are shown in Tables 1-11. As is stated above, the reaction in the thermal separation column is almost a pure polymerisation, and consequently the pressure decrease is a direct measure of the extent of the reaction. If we express the initial pressure by p_0 and the pressure at any instant by p , then $p_0 - p (=x)$ is proportional to the amount of acetylene reacted, as the temperature of the polymerised substances is so low that the vapour pressure of them can be neglected. If the reaction is of second order as is stated by Taylor and Hook, $x/tp_0(p_0 - x) (=k)$ must be constant. The above value was calculated in every run and the results are shown in the tables. From these tables, we see that the velocity constants are nearly constant especially in the early period of the reaction. Moreover the velocity constants are almost independent of the initial pressure at every reaction temperature. Above results lead us to conclude the bimolecularity of the reaction with safety standing on much more accurate basis than Taylor and Hook. In the later period of the reaction, when the temperature of the filament is high, the values of k deviate from the initial value, presumably by the effect of

Table 1.

$p_0=21.4$		$T=720^\circ\text{C}$	
$t(\text{min.})$	$p(\text{cm.})$	$x(\text{cm.})$	k
10	21.0	0.4	0.000082
20	20.7	0.7	79
30	20.3	1.1	84
40	20.0	1.4	82
50	19.7	1.7	81
60	19.4	2.0	81
70	19.1	2.3	81
80	18.8	2.6	81
90	18.5	2.9	81
100	18.2	3.2	82
110	18.0	3.4	80
120	17.7	3.7	81
130	17.5	3.9	80
140	17.3	4.1	81
150	17.0	4.4	81
160	16.8	4.6	80
170	16.6	4.8	80
180	16.3	5.1	81
190	16.1	5.3	81
200	15.9	5.5	81
210	15.6	5.8	83
220	15.4	6.0	83
230	15.2	6.2	83
240	15.0	6.4	83
250	14.8	6.6	83

Table 2.

$p_0=43.4$		$T=720^\circ\text{C}$	
$t(\text{min.})$	$p(\text{cm.})$	$x(\text{cm.})$	k
10	42.2	1.2	0.000066
20	41.1	2.3	65
30	40.0	3.4	65
40	39.0	4.4	65
50	38.1	5.3	64
60	37.1	6.3	65
70	36.1	7.3	66
80	35.0	8.4	69
90	34.0	9.4	70
100	33.1	10.3	72
110	32.1	11.3	74
120	31.1	12.3	75
130	30.4	13.0	76
140	29.5	13.9	79
150	28.7	14.7	79

Table 3.

$p_0=72.0$		$T=720^\circ\text{C}$	
$t(\text{min.})$	$p(\text{cm.})$	$x(\text{cm.})$	k
5	70.2	1.8	0.000071
10	68.6	3.4	69
15	67.0	5.0	69
20	65.5	6.5	69
25	64.0	8.0	69
30	62.7	9.3	69
35	61.3	10.7	69
40	60.0	12.0	69
45	58.8	13.2	69
50	57.6	14.4	69
55	56.5	15.5	69
60	55.4	16.6	69
65	54.1	17.9	71
70	52.8	19.2	72
75	51.7	20.3	73
80	50.7	21.3	73
85	49.5	22.5	74
90	49.5	22.5	74
95	47.3	24.7	76
100	46.3	25.7	77

Table 4.

$p_0=21.0$		$T=805^\circ\text{C}$	
$t(\text{min.})$	$p(\text{cm.})$	$x(\text{cm.})$	k
2	20.6	0.4	0.00046
4	20.3	0.7	41
6	19.9	1.1	44
8	19.5	1.5	46
10	19.2	1.8	45
12	18.8	2.2	46
14	18.4	2.6	48
16	18.2	2.8	48
18	18.0	3.0	44
20	17.7	3.3	44
22	17.3	3.7	46
24	17.0	4.0	47
26	16.8	4.2	46
28	16.5	4.5	46
30	16.2	4.8	47
32	16.0	5.0	46
34	15.7	5.3	47
36	15.5	5.5	46
38	15.3	5.7	47
40	15.1	5.9	46
42	15.0	6.0	45
44	14.7	6.3	46
46	14.5	6.5	46
48	14.3	6.7	47
50	14.1	6.9	47

Table 5.

$p_0=39.0$ cm.		$T=805^\circ\text{C}$	
t (min.)	p (cm.)	x (cm.)	k
2	37.8	1.2	0.00041
4	36.8	2.2	38
6	35.6	3.4	41
8	34.5	4.5	42
10	33.5	5.5	42
12	32.8	6.2	40
14	31.8	7.2	42
16	31.0	8.0	41
18	30.0	9.0	43
20	29.2	9.8	43
22	28.4	10.6	43
24	27.8	11.2	43
26	27.2	11.8	43
28	26.5	12.5	43
30	26.2	12.8	42
32	25.7	13.3	41
34	25.3	13.7	41
36	25.0	14.0	40
38	24.6	14.4	39
40	24.3	14.7	39
42	24.1	14.9	38
44	23.9	15.1	37
46	23.6	15.4	36
48	23.4	15.6	36
50	23.2	15.8	35

Table 7.

$p_0=10.8$		$T=850^\circ\text{C}$	
t (min.)	p (cm.)	x (cm.)	k
2	10.5	0.3	0.0013
4	10.3	0.5	11
6	10.0	0.8	12
8	9.8	1.0	12
10	9.6	1.2	12
12	9.4	1.4	12
14	9.2	1.6	11
16	9.0	1.8	12
18	8.8	2.0	11
20	8.7	2.1	10
22	8.6	2.2	11
24	8.4	2.4	11
26	8.3	2.5	11
28	8.2	2.6	11
30	8.1	2.7	10
32	8.0	2.8	10
34	7.9	2.9	10
36	7.8	3.0	0.00099
38	7.7	3.1	98
40	7.6	3.2	97
42	7.5	3.3	97
44	7.4	3.4	97
46	7.3	3.5	96
48	7.2	3.6	96
50	7.1	3.7	95

Table 6.

$p_0=74.0$ cm.		$T=805^\circ\text{C}$	
t (min.)	p (cm.)	x (cm.)	k
2	70.0	4.0	0.00039
4	66.4	7.6	39
6	62.6	11.4	41
8	59.4	14.6	42
10	56.3	17.7	43
12	54.0	20.0	40
14	51.8	22.2	42
16	49.8	24.2	42
18	47.8	26.2	41
20	46.0	28.0	41
22	44.6	29.4	39
24	43.2	30.8	40
26	42.0	32.0	40
28	41.0	33.0	39
30	40.0	34.0	38
32	39.0	35.0	38
34	38.2	35.8	37
36	37.3	36.7	37
38	36.6	37.4	36
40	36.0	38.0	36
42	35.2	38.8	35
44	34.6	39.4	35
46	34.0	40.0	35
48	33.3	40.7	34
50	32.8	41.2	34

Table 8.

$p_0=21.9$ cm.		$T=850^\circ\text{C}$	
t (min.)	p (cm.)	x (cm.)	k
2	20.8	1.1	0.0012
4	19.8	2.1	12
6	18.9	3.0	12
8	18.0	3.9	12
10	17.2	4.7	13
12	16.7	5.2	12
14	16.2	5.7	12
16	15.5	6.4	12
18	15.1	6.8	11
20	14.8	7.1	11
22	14.6	7.3	10
24	14.2	7.7	10
26	13.9	8.0	10
28	13.5	8.4	10
30	13.2	8.7	10
32	13.0	8.9	0.00098
34	12.8	9.1	95
36	12.6	9.3	94
38	12.4	9.5	92
40	12.2	9.7	91
42	12.0	9.9	90
44	11.8	10.1	89
46	11.6	10.3	88
48	11.4	10.5	88
50	11.3	10.6	86

Table 9.

$p_0=42.0$		$T=850^\circ\text{C}$	
$t(\text{min.})$	$p(\text{cm.})$	$x(\text{cm.})$	k
2	38.8	3.2	0.00098
4	36.0	6.0	98
6	33.7	8.3	98
8	32.7	10.0	93
10	30.4	11.6	91
12	29.1	12.9	88
14	28.1	13.9	85
16	26.9	15.1	84
18	26.0	16.0	82
20	25.2	16.8	80
22	24.4	17.6	78
24	23.8	18.2	76
26	23.0	19.0	76
28	22.2	19.8	76
30	21.6	20.4	75
32	21.2	20.8	73
34	20.6	21.4	72
36	20.3	21.7	71
38	20.0	22.0	69
40	19.5	22.5	69
42	19.2	22.8	67
44	18.8	23.2	67
46	18.5	23.5	66
48	18.2	23.8	65
50	17.8	24.2	65

Table 10.

$p_0=21.7 \text{ cm.}$		$T=895^\circ\text{C}$	
$t(\text{min.})$	$p(\text{cm.})$	$x(\text{cm.})$	k
2	19.8	1.9	0.0022
4	18.2	3.5	21
6	17.1	4.6	20
8	16.3	5.4	19
10	15.4	6.3	19
12	14.9	6.8	18
14	14.2	7.5	17
16	13.9	7.8	16
18	13.5	8.2	15
20	13.0	8.7	15
22	12.7	9.0	15

Table 10.—(Concluded)

$t(\text{min.})$	$p(\text{cm.})$	$x(\text{cm.})$	k
24	12.4	9.3	0.0014
26	12.1	9.6	14
28	11.8	9.9	14
30	11.6	10.1	13
32	11.4	10.3	13
34	11.2	10.5	13
36	11.0	10.7	12
38	10.8	10.9	12
40	10.6	11.1	12
42	10.4	11.3	12
44	10.2	11.5	12
46	10.0	11.7	12
48	9.9	11.8	11
50	9.8	11.9	11

Table 11.

$p_0=43.0$		$T=895^\circ\text{C}$	
$t(\text{min.})$	$p(\text{cm.})$	$x(\text{cm.})$	k
2	36.5	6.5	0.0021
4	32.3	10.7	19
6	29.3	13.7	18
8	27.2	15.8	17
10	25.4	17.6	16
12	24.0	19.0	15
14	22.8	22.2	15
16	21.8	21.2	14
18	22.0	22.0	14
20	20.2	22.8	13
22	19.6	23.4	13
24	19.0	24.0	12
26	18.3	24.7	12
28	18.0	25.0	12
30	17.5	25.5	11
32	17.1	25.9	11
34	16.8	26.2	11
36	16.4	26.6	10
38	16.2	26.8	10
40	15.8	27.2	10

sub-reactions, so that the extrapolated values of k at $t=0$, which are denoted by k_0 , are calculated and tabulated in Table 12.

The determination of the temperature of the filament was carried out by measuring the electrical resistance, as the relation between the resistance and the temperature of tungsten is exactly known.⁽¹⁰⁾ The temperature was also checked by an optical pyrometer, and the coincidence of these two methods was fairly good, as seen in Table 12.

Table 12. Summarised Experimental Results.

Voltage (v.)	Current in Ampere	Resist- ance in Ohm	Temp. of filament (°C.)	Temp. meas- ured by pyro- meter	Initial pressure p_0 (cm.)	Velocity constant k_0 (min ⁻¹ . cm ⁻¹ .)	
35.0	1.85	18.9	720	740	21.4	0.000082	0.000072 (mean value)
					43.4	65	
					72.0	69	
40.0	1.95	20.5	805	800	21.0	0.00045	0.00042 (mean value)
					39.0	41	
					74.0	39	
45.0	2.07	21.7	850	860	10.8	0.0012	0.0011 (mean value)
					21.9	12	
					42.0	10	
50.0	2.20	22.7	895	900	21.7	0.0021	0.0021 (mean value)
					43.0	21	

The velocity constants were determined at four different temperatures. From these values, we can calculate the activation energy according to the formula of Arrhenius, but the value thus obtained is an apparent activation energy, as the temperature in the reaction vessel is not homogeneous. In this case, the linearity of the relation between $\log k$ and $1/T$,

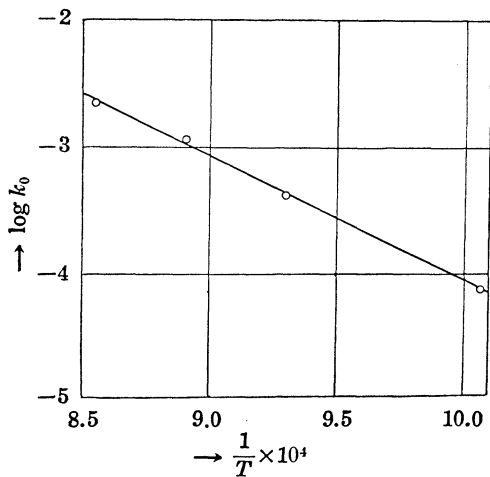


Fig. 2.

the condition which Arrhenius' equation demands, need not be fulfilled necessarily, but this relation holds in the first approximation as is seen in Fig. 2. The inclination of the curves gives the apparent activation energy, which is found to be 44.8 kcal. This value is slightly higher than that found by Taylor and Hook at about 500°C., but the true activation energy is found to be 44 kcal., which is lower than the above value. The method of calculating the true activation energy will be published in a later paper.

(10) "Handbuch der Experimentalphysik," VIII, 2 Teil, 291.

Summary.

(1) In order to investigate the kinetics of the polymerisation reaction of acetylene, a thermal separation column has been used as reaction vessel, and the superiority of this device has been stressed, both theoretically and experimentally.

(2) The results of experiment have shown that the reaction is of second order, and that the apparent activation energy is 44.8 kcal.

In conclusion, the authors express their sincere thanks to Dr. M. Sato, the Director of the Laboratory, and also to Dr. R. Yoshimura, the Chief of the Department of Inorganic Chemistry, for their encouragement throughout this research.

*The Central Laboratory,
South Manchuria Railway Company, Dairen.*

Zur Forschung der Metallkorrosion mit Elektronenbeugung.

Von Shigeto YAMAGUCHI.

(Eingegangen 20. November 1942.)

Inhalt.

I	Elektronenbeugung und Leichtmetalle	S. 54
II	Die Oberflächen von Alkali- und Erdalkalimetallen, die in der Luft eben ihren metallischen Glanz verloren haben	S. 57
III	Hautstruktur und Kristallgrösse des Korrosionsprodukts	S. 59
IV	Oberflächenstruktur der säurefesten Legierung	S. 76
V	Beständigkeit der dünnen Haut	S. 80

Vorwort. Mittels der Elektronenbeugung hat der Verfasser seit einigen Jahren Forschungen über die Metallkorrosion angestellt. Teils veröffentlichte er schon die Forschungsergebnisse, teils bringt er sie erst in dieser Mitteilung. Diese Abhandlung fasst alle erhaltenen Experimentalergebnisse zusammen, so dass man davon eine Übersicht der Arbeiten des Verfassers erhält.

Elektronenbeugungsapparat. Der Apparat für die hier ausgeführten Elektronenbeugungsexperimente ist nach dem üblichen Typus von Prof. Seishi Kikuchi* gebaut (siehe Photo. 1). Er benutzt die erhitzte Filamentkathode. Die Broglie-Wellenlänge (0.05~0.07 Å.) lässt sich bei

* Dr. Shizuo Miyake führte mit diesem Apparat viele Versuche aus und veröffentlichte schon viele wichtige Experimentalergebnisse.

jedem Versuch durch Mitphotographieren der Beugungsringe aus dem Blattgold bestimmen (Kameralänge: 57 cm).

Das Beugungsexperiment wurde noch mit einem anderen Apparat (siehe Photo. 2), der von dem Verfasser entworfen worden war, durchgeführt*. Er benutzt ebenfalls die erhitzte Kathode. Das Experimentalprinzip ist überhaupt demjenigen des älteren Apparates ähnlich, aber in dem neuen Apparat (Kameralänge: 25 cm) ist die freie Bewegung der Aufnahmeplatte etwas verbessert.

(I) Elektronenbeugung und Leichtmetalle.

Die verschiedenen Oberflächen der Leichtmetalle (Be, Mg und Al) liessen sich in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe von Elektronenbeugung messen. G. D. Preston und L. L. Bircumshaw⁽¹⁾ haben schon darüber berichtet, dass die Anwendung der Reflexionsmethode der Elektronenbeugung für die Leichtmetalloberfläche ungeeignet wäre. Nach ihren Forschungsergebnissen blieb das auf 500°C in der Luft an der Oberfläche des Aluminiums gebildete $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch die Reflexionsmethode unentdeckt, und nur durch die Transmissionsmethode konnten sie den nach den physikalischen bzw. chemischen Verfahren isolierten Film des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erkennen. Ihre Versuchsmethode ist bei solchen Fällen nicht recht zufriedenstellend, denn sie ist erstens zu mühsam und zweitens kann sich die originale Substanz schon während desselben Verfahrens verändern.

Experimente. Die Schwierigkeit der Messung der Elektronenbeugung für eine Leichtmetalloberfläche besteht zum Teil darin, dass man auf der Oberfläche dieses Metalls nur mit Schwierigkeit die für Beugung geeigneten Stacheln herstellen kann** und das Streuvermögen des Leichtmetalls für das Elektron schwach ist. Andererseits ist empirisch bekannt, dass je leichter das Metall, desto grösser die Permeabilität des Elektrons ist⁽²⁾. Die folgende Bearbeitung wäre für eine Leichtmetalloberfläche geeigneter: die Oberfläche des Magnesiums z.B. liess sich in der Tat

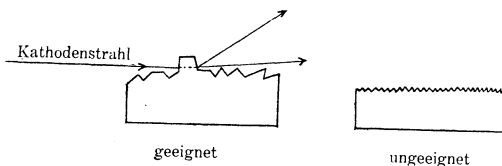


Abb. 1.

* Dieser Apparat ist auch entworfen, um die Beugung des Gases zu versuchen. An dieser Stelle möchte ich Herrn Tadasi Tokumitu meinen Dank für seine Ratschläge bei diesem Entwurf aussprechen.

(1) G. D. Preston und L. L. Bircumshaw, *Phil. Mag.*, **22**(1936), 654.

** Bei dem Leichtmetall geht die gewöhnlich verwendete Ätzung zu schnell vor sich, als dass die Stacheln auf der Oberfläche stehenbleiben sollten.

(2) S. Kikuchi, Inkyoku-Sen (Ryoshi-Butsurigaku, Kyoritsusha), Showa 13, S. 31.

erst dann messen, nachdem sie mit einem verhältnismässig groben Schmirgelpapier ("Riken Corundum B6") poliert worden war, und nachdem auf der Oberfläche des Be und Al mit einem Glass-Schneider* viele Stacheln errichtet worden waren (cf. Abb. 1). Dieses Verfahren machte die folgenden Beobachtungen möglich:

(1) Die Beugungsbilder aus den frischen Oberflächen von Be, Mg und Al.

Photo. 3: Be (Kahlbaum)

Photo. 4: Mg ("Standard Sample" von "Department of Commerce, Bureau of Standards", Washington)

Photo. 5: Al ("Standard Sample" vom "Department of Commerce, Bureau of Standards", Washington)

Tab. 1, 2 und 3 zeigen unter Bezugnahme auf die Röntgenstrahlenangaben die Gegenwart dieser reinen Metalle.

(2) Auf der Oberfläche des Mg, die man der Luft eine kurze Weile (30 Minuten sind wenigstens nötig, um die Versuchsprobe zu bereiten.) ausgesetzt hatte, bildete sich schon die dünne Haut (Dicke: ca. 10^2 Å.) des MgO-Kriställchens (siehe Tab. 2). Der bessere Beweis dafür war dadurch durchführbar, dass die Beugungsbilder, die die auf 100° , 200° , 300° , 400° und 500°C erhitzten Mg-Oberflächen ergaben, miteinander verglichen wurden (siehe Abb. 2, 3, 4, 5, 6, 7 und Photo. 4, 6, 7, 8, 9, 10).

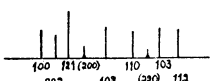
Abb. 2.  In der Luft, auf Zimmertemperatur.
(200), (220): MgO.

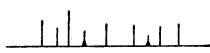
Abb. 3.  In der Luft, auf 100°C .

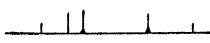
Abb. 4.  In der Luft, auf 200°C .

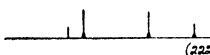
Abb. 5.  In der Luft, auf 300°C .

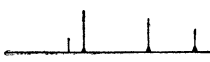
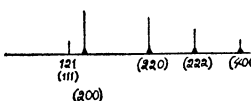
Abb. 6.  In der Luft, auf 400°C .

Abb. 7.  In der Luft, auf 500°C .
Mg-Oberfläche ist vollständig mit MgO bedeckt.

(3) Be, Mg und Al sind vollkommen in der Luft bei 500°C mit

* Wegen der Härte des Be war der Glass-Schneider erforderlich.

Tabelle 1. (Be).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(3)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
1.97 A.	1.97	100	s	m
1.77	1.79	002	sch	m
1.73	1.73	101	s	s
1.33	1.328	102	s	m
1.13	1.137	110	sch	m
1.02	1.022	103	sch	m

s =stark.

sch=schwach.

m =mässig.

BeO, MgO und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ überzogen (siehe Photo. 10, 11, 12, 13 und Tab. 4, 5, 6). Diese Oxyde spielen eine gewisse Rolle als Schutzbedeckung für Mutterboden, indem die Korrosion dort ungemein langsam vor sich geht.

(4) Auf der Oberfläche des Al in der Luft findet sich bei ungefähr 500°C die Umwandlung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (siehe Photo. 13, 14 und Tab. 6, 7).

Tabelle 2. (Mg, MgO).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$	Substanz
2.75 A.	2.77	100	s	m	Mg ⁽⁵⁾
2.59	2.60	002	s	m	Mg
2.45	2.45	101	s	s	Mg
2.10	2.10	200	s. sch	s	MgO ⁽⁶⁾
1.90	1.90	102	m	m	Mg
1.60	1.60	110	m	m	Mg
1.94	1.49	220	s. sch	s	MgO
1.47	1.471	103	m	m	Mg
1.37	1.378	112	m	m	Mg
1.34	1.341	201	sch	m	Mg
1.29	1.303	004	s. sch	sch	Mg
1.22	1.225	202	s. sch	sch	Mg

s=stark; sch=schwach; s. sch=sehr schwach; m=mässig.

Tabelle 3. (Al).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(7)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
2.30 A.	2.33	111	s	s
2.02	2.02	200	m	m
1.43	1.430	220	m	m
1.21	1.219	311	m	m
1.17	1.168	222	sch	sch

Tabelle 3.—(Fortsetzung)

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(7)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
1.01	1.011	400	sch	sch
0.929	0.928	331	sch	sch
0.905	0.905	420	s. sch	sch
0.826	0.826	422	s. sch	sch

(3) M. C. Neuburger, *Z. Krist.*, **85**(1933), 325.(4) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn und L. K. Frevel, *Ind. Eng. Chem. Anal., Ed.* **10**(1938), 457.(5) W. Stenzel und J. Weets, *Z. Krist.*, **84**(1932), 20.(6) R. W. G. Wyckoff, "Structure of Crystals," **1**(1931); **2**(1935).(7) A. Schulze, *Metallwirtschaft*, **12**(1933), 667.

Tabelle 4. (BeO).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(4)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
2.30 A.	2.34	100	s	s
2.20	2.19	002	s	m
2.06	2.06	101	s	s
1.59	1.59	102	m	m
1.35	1.350	110	m	m
1.24	1.239	103	m	m
1.17	1.170	200	sch	sch
1.15	1.150	112	m	m
1.13	1.130	201	sch	sch
1.03	1.032	202	sch	sch
0.914	0.915	203	sch	sch
0.885	0.884	120	sch	sch
0.870	0.870	121	sch	sch
0.822	0.822	122)	m	sch
		105)		
0.780	0.780	300	sch	sch
0.758	0.758	123	sch	sch

Tabelle 5. (MgO).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(4)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
2.42 A.	2.42	111	s. sch	sch
2.10	2.10	200	s	s
1.49	1.485	220	s	s
1.21	1.213	222	m	m

Tabelle 5.—(Fortsetzung)

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(6)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
1.05	1.050	400	sch	sch
0.941	0.940	420	m	m
0.860	0.860	422	sch	sch

Tabelle 6. (γ -Al₂O₃).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(8)}$	$h^2+k^2+l^2$	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(8)}$
2.80 A.	2.79	8	s	m
2.38	2.38	11	s	s
2.00	1.98	16	s	s
1.40	1.40	32	s	s

Tabelle 7. (α -Al₂O₃).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(4)}$	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
3.47 A.	3.47	m	m
2.54	2.55	m	m
2.37	2.37	m	m
2.08	2.08	s	s
1.74	1.74	m	s
1.58	1.59	s	s
1.54	1.54	sch	sch
1.50	1.50	sch	sch

(II) Die Oberflächen von Alkali- und Erdalkalimetallen,
die in der Luft eben ihren metallischen
Glanz verloren haben.

Sobald man die frische glänzende Oberfläche von K, Na, Li und Ca der Luft aussetzt, nimmt sie matte Farbe an. Die Oberfläche unter solchem Zustand liess sich hier mit der Elektronenbeugungsmethode gut untersuchen. Diese Methode ist für eine solche Aufgabe sehr geeignet, insofern dass man mit ihr nicht nur die dünne Haut auf dem Metall zu behandeln vermag, sondern auch in der Elektronenkamera, die im Hochvakuum (ca. 10^{-4} mm Hg) erhalten ist, die fernere Korrosion auf der Metalloberfläche geschickt unterdrücken kann. Falls die Korrosion dabei weiter stattfindet und damit das Oberflächenprodukt (Isolator) zu dick werden sollte (mehr als ca. 10^6 A.), dann würden die Elektronen in dem Isolator so geladen, dass der Beugungsversuch unter solchen Umständen nicht mehr möglich ist. In der vorliegenden Arbeit konnte der Verfasser die folgenden Erscheinungen beobachten.

(1) Auf der Oberfläche des metallischen Kaliums, die in der Luft matte Farbe angenommen hatte, waren verhältnismässig grosse Kristalle (ca. 10^5 A.) des KHCO₃ gebildet (siehe Photo. 15 und Tab. 8).

(8) R. Brill, Z. Krist., **83**(1932), 323.

(2) Die auf der Na-Oberfläche auftretende Erscheinung war von der auf der K-Oberfläche erkannten zu unterscheiden; die Na-Oberfläche war an der Luft nur mit NaOH-Kristallen von minder Grösse bedeckt, wenn sie auch unter denselben Beziehungen wie die K-Oberfläche mit der Luft in Berührung kam (siehe Photo. 16 und Tab. 9).

(3) Die Oberfläche des Lithiums von matter Farbe war mit Li_2O in hohem und mit LiOH in untergeordnetem Grade bedeckt (siehe Photo. 17 und Tab. 10). Diese Kriställchen zeigten keine Orientierung auf dem Mutterboden des metallischen Lithiums (siehe Photo. 17).

(4) Auf der Oberfläche des Calciums, die in der Luft glanzlos wurde, befand sich $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dessen Kriställchen regellos voneinander auf dem Grundmetall lagen (siehe Photo. 18 und Tab. 11).

(Die Kristallgrössen der Korrosionsprodukte — KHCO_3 , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ —sind eingehend im Paragraphen (III) der vorliegenden Abhandlung beschrieben.)

Tabelle 8. (KHCO_3).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(9)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(9)}$
3.65 A.	3.63	400	s	m
2.84	2.84 ₅	020	s	s
2.63	2.62	220	s	m
2.40	2.38	401	m	m
2.25	2.25	221	m	m
2.04	2.04	221	m	m
1.82	1.82	800	m	m
1.79	1.79	402	sch	sch

Tabelle 9. (NaOH).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(4)}$	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
5.83 A.	5.8	sch	m
2.85	2.85	m	m
2.34	2.35	s	s
2.02	2.03	m	m
1.92	1.90	m	sch
1.72	1.70	m	m
1.65	1.65	m	m
1.46	1.46	sch	m

Tabelle 10. (Li_2O , LiOH).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}$	Substanz
4.60 A.	4.61	001	m	m	$\text{Li}_2\text{O}^{(10)}$
4.32	4.33	001	sch	—	$\text{LiOH}^{(11)}$
3.30	3.26	110	s	s	Li_2O
2.75	2.75	101	sch	—	LiOH
2.66	2.66	111	m	m	Li_2O
2.50	2.51	110	Spur	—	LiOH
1.64	1.63	220	m	m	Li_2O
1.39	1.39	311	sch	sch	Li_2O
1.15	1.15	004	sch	sch	Li_2O
1.06	1.06	331	Spur	sch	Li_2O

(9) J. Dhar, *Indian J. Phys.*, **11**(1937), 187.

(10) E. Zintl, A. Harder und B. Dauth, *Z. Elektrochem.*, **40**(1934), 588.

(11) T. Ernst, *Z. phys. Chem.*, **B20**(1933), 65.

Tabelle 11. Ca(OH)_2 .

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(12)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
4.91 Å	4.93	001	s. sch	s
3.10	3.11	100	m	m
2.63	2.63	101	s	s
1.92	1.93	102	s	s
1.79	1.79	110	m	s

Tabelle 11.—(Fortsetzung)

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(12)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
1.69	1.69	111	sch	m
1.55	1.55	200	sch	sch
1.48	1.485	201	sch	m
1.46	1.450	103	sch	m
		112		
1.32	1.315	202	sch	m

(III) Hautstruktur und Kristallgrösse des Korrosionsprodukts.

Die "Netzmethodode", die hier zur Forschung der Metallkorrosion benutzt werden soll, beruht auf dem Entwurf des Verfassers. Wenn man auf einem Platindrahtnetz* den Film des Aetzmittels (Wasser, Säure usw.) spannt und dann darauf ein Stückchen bzw. Pulver des Metalls bringt, so findet die chemische Reaktion zwischen dem Aetzmittel und dem Metall statt. Die auf diese Weise dargestellte Haut des Korrosionsprodukts ist von geeigneter Dicke für die Transmissionsmethode der Elektronenbeugung, so dass die Beugung günstig durch dieselbe geschieht, wie man aus den vorliegenden Experimentalergebnisse ersieht. Es ist also möglich, die innere Struktur der Haut des Korrosionsprodukts so gut wie die Kristallgrösse der die Haut aufbauenden Teilchen kennenzulernen. Die "Netzmethode" scheint dem Verfasser zur umfangreichen Anwendung für die Erforschung der verschiedenen Häute zu kommen.

Experimental-Ergebnisse.

Korrosion des Kaliums durch Wasser (flüssig) und Luft. Setzte man ein Stückchen des metallischen Kaliums (Kahlbaum), das mit einem sauberen Messer ausgeschnitten worden war, auf den Film des Wassers, den man vorher auf dem Platindrahtnetz gebildet hatte, so wirkte das Wasser heftig auf das Metall ein. Und das Korrosionsprodukt liess sich auf dem Netze als Film** herstellen. Das Beugungsbild aus diesem Präparat zeigte stets deutlich das Vorhandensein des zweidimensionalen Einkristalls (siehe Photo. 20 und 21). Dass diese Einkristallhaut nichts anderes als die Spalthaut des KHCO_3 -Einkristalls ist, kann man beweisen, wenn man Bezug auf die Forschungsergebnisse der Röntgenstrahlen über das KHCO_3 -Kristall nimmt. Das betreffende Beugungsbild ("N-Bild") prägt sich im allgemeinen durch die zwei Konstanten aus, die den zwei Seiten dieses N-Bild gestaltenden Einheitsrechtecks entsprechen. Sie bestimmen nach der Bragg'schen Reflexionsbedingung die folgenden zwei Netzebenenabstände: In Photo. 20 wurde gemessen: $d_{\text{beob}} = 15.01 \text{ Å}$. und

(12) G. Natta, *Gazz. chim. ital.*, **58**(1928), 344.(13) L. Pauling, *Pro. Natl. Sci.*, **15**(1929), 709.(14) L. Pauling, *Z. Krist.*, **74**(1930), 546; "Nature of Chemical Bond," 189 (1940).

* Das Netz (siehe Photo. 19. Lochgrösse: ca. 0.5 mm) muss vorher zwecks Reinigung, Befreiung von Fettresten usw. gewaschen werden.

** Er war anscheinend trocken.

$d'_{\text{beob}}=5.69 \text{ \AA}$. Nach Röntgenstrahlenmessungen⁽³⁾ sind als Gitterkonstanten des KHCO_3 -Kristalls* $a=15.01 \text{ \AA}$. und $b=5.69 \text{ \AA}$. angegeben. Dass sich unter diesen Werten die genügende Übereinstimmung befindet, macht sowohl die Bildung von KHCO_3 als auch die Tatsache klar, dass der Kathodenstrahl annähernd rechtwinklig die ab-Ebene eingefallen ist. Die Ausbreitungskugel (Radius: $1/\lambda$) schneidet das reziproke Gitter, wie das in Abb. 8 mit den Millerschen Indices gezeichnet ist. In Photo. 21 wurden gemessen $d_{\text{beob}}=14.5 \text{ \AA}$. und $d'_{\text{beob}}=5.69 \text{ \AA}$. Nach den Röntgenstrahlenmessungen sind $a \sin \beta=14.5 \text{ \AA}$. ($\beta^{**}: 104^\circ 30'$) und $b=5.68 \text{ \AA}$. angegeben. Also geht der Elektronenstrahl zu der c-Achse parallel. Abb. 9 zeigt die Projektion des reziproken Gitters des zweidimensionalen KHCO_3 -Einkristalls auf der Aufnahmeplatte.

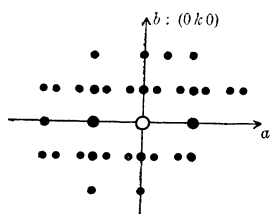


Abb. 8.

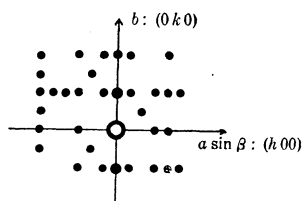


Abb. 9.

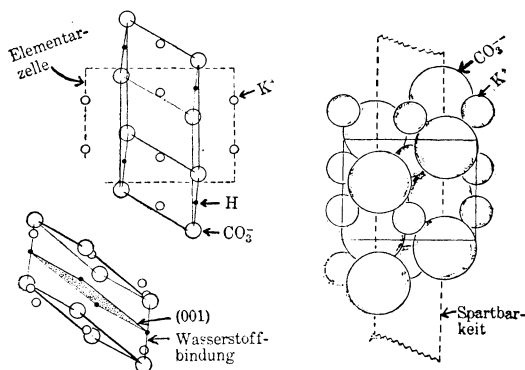


Abb. 10.

Aus diesen Beobachtungen und Betrachtungen kann man schliessen, dass der auf dem Netz durch die chemische Reaktion hervorgebrachte KHCO_3 -Einkristall stets längs der Ebene (001), d.h. nach der Richtung (001) zweidimensional gespalten ist. Diese Ebene soll durch die Wasserstoffbindung (O-H-O) zueinander verbunden werden, wie Abb. 10 zeigt. Die Spaltung dieser schwachen Bindung hat die Bildung des zweidimensionalen Einkristalls, die man nach den Photo. 20 und 21 erkennt, veranlasst.

Die einigen Beugungsringe, die natürlich aus den KHCO_3 -Kriställchen hervorgerufen sind, treten in Photo. 20 und 21 wegen der Unvollkommenheit des Einkristalls auf. Da sie mit den Ringen in Photo. 15 aus der matten K-Oberfläche völlig übereinstimmen, dienen Photo. 20 und 21 zum Nachweis der Bildung (cf. Paragraph (II)) des KHCO_3 auf der K-Oberfläche.

*Korrosion des Natriums*** durch Wasser (flüssig).* Die Art der Kor-

* Er hat die monokline Struktur.

** Achsenwinkel.

*** Konishi-Fabrikat.

rosion war derjenigen des Kaliums ganz ähnlich. Die folgenden Experimentalergebnisse wurden erhalten:

Korrosionsprodukt: NaOH^* (siehe Tab. 12)

Kristalle des Korrosionsprodukts zeigen die bemerkbare Orientierung (siehe Photo. 22, 23 und 24).

Tabelle 12. (NaOH).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(4)}$	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
5.90	5.8	sch	m
2.83	2.85	m	m
2.34	2.35	s	s
2.03	2.03	m	m
1.90	1.90	m	sch

Tabelle 12.—(Fortsetzung)

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(4)}$	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
1.72	1.70	m	m
1.65	1.65	m	m
1.44	1.460	m	m
1.35	1.346	sch	sch
1.27	1.266	sch	sch

*Korrosion des Zinks** durch Salzsäure.*

1) Die Korrosion durch verdünnte Salzsäure.

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 1 N-Salzsäure.

Korrosionsprodukt: ZnCl_2 (siehe Tab. 13).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: (siehe Photo. 25).

Das Korrosionsprodukt brachte niemals Beugungsringe, sondern stets Beugungshöfe hervor. Dem beobachteten Bild sind die folgenden

Tabelle 13. (ZnCl_2).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(13)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(13)}$
5.93	5.95	111	m	m
3.22	3.22	100	s	s
1.83	1.80	210	m	m
1.20	1.24	210	sch	m

Tatsachen charakteristisch: 1. Die Kriställchen des ZnCl_2 sind ungemein klein (30~50 Å.)*** und liegen in einer Haut regellos voneinander (siehe Photo. 25). 2. Innerhalb dieses einzelnen Kriställchens baut sich beträchtlich die Ebene (111)—die van der Waalssche Bindung****⁽⁴⁾ auf (siehe Tab. 13 und Abb. 11).

* Dies beweist noch besser das Experimentalresultat über Na in "Oberfläche von Alkali- und Erdalkalimetallen usw." (cf. Photo. 16 und Tab. 9).

** Kojima (Shika Chemicals).

*** Größenbestimmung des Kristallteilchen ist später eingehend beschrieben.

**** In dem ZnCl_2 -Kristall ist die Ebene (111) durch die van der Waalsschen Anziehungskräfte miteinander angehäuft. Nicht nur dieser Kristall, sondern auch jeder andere Kristall vom CdCl_2 -Typus im allgemeinen hat die van der Waalssche Bindungsebene, die mit (111) indiziert werden soll.

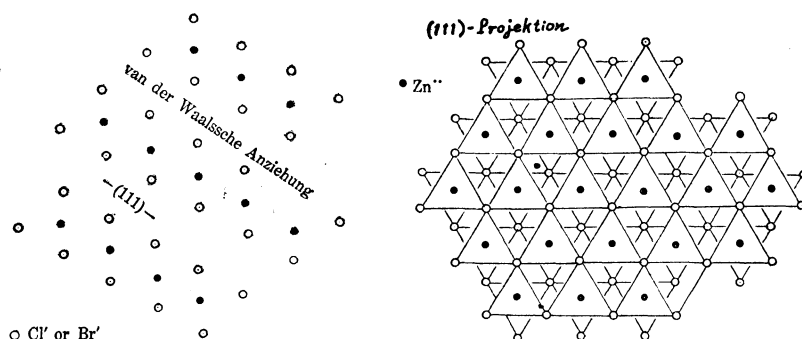


Abb. 11.

2) Die Korrosion durch konzentrierte Salzsäure.

Experiment: Netzmethode. Das nach der Korrosion hergestellte Präparat muss in der Kamera baldmöglichst eingeschlossen werden, um das Einwirken des Wasserdampfes in der Luft auf dieses zu vermeiden. Sonst erreicht man nur dasselbe Resultat, das bei der Korrosion mit der verdünnten Säure erreicht worden ist, da das Präparat eigentlich sehr hygroskopisch ist.

Ätzmittel: 12 N-HCl.

Korrosionsprodukt: ZnCl_2 (Tab. 14 und Photo. 26 und 27).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Auch Photo. 28 und 29 zeigen das Vorhandensein des ZnCl_2 . Die Millersche Indizierung (siehe Abb. 12) für die reziproken Gitter der zwei ZnCl_2 -Kristalle, die sich mit Photo. 28 identifizieren, macht die gegenseitige Beziehung zwischen

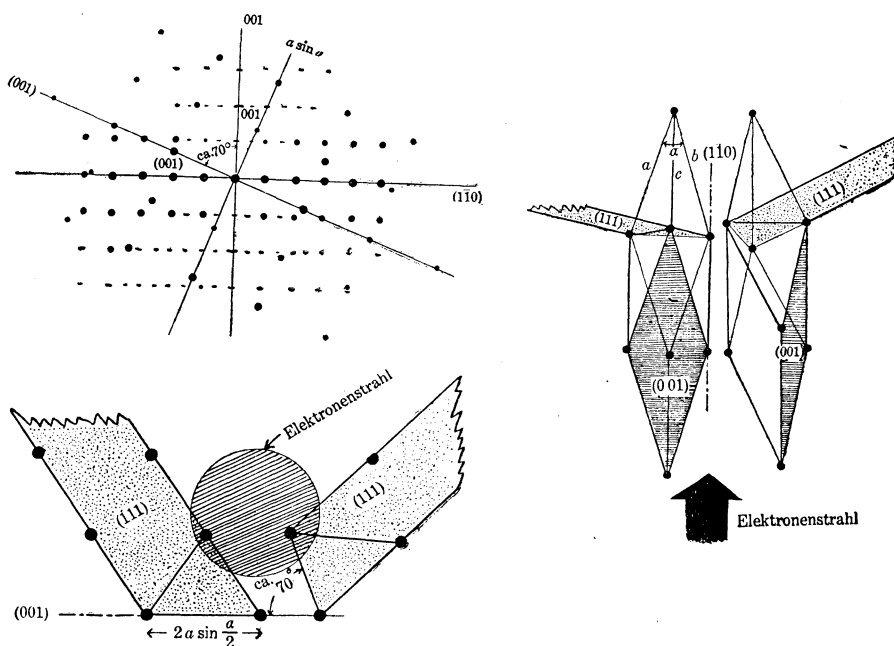


Abb. 12.

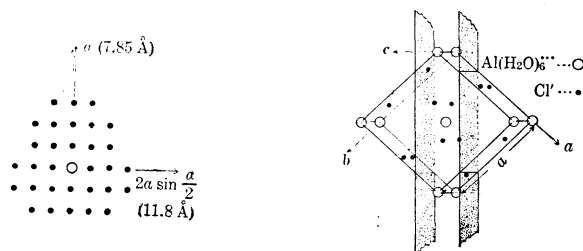


Abb. 13.

den zwei Häuten des ZnCl_2 -Einkristalls und dem Kathodenstrahl klar, wie sie in Abb. 13 zu ersehen ist*. Man soll sich hier daran erinnern, dass jeder betreffende Kristall (Photo. 26, 27, 28 und 29) immerhin längs der Ebene (111) gespalten ist.

Tabelle 14. (ZnCl_2).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(15)(6)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(15)(6)(14)}$
4.88	4.82	$(221)_{1/2}$	m	**
3.22	3.22	100	s	s
2.41	2.41	221	m	m
2.00	2.01	322	m	m
1.81	1.83	210	m	m

** Umwegreflex.

Tabelle 14.—(Fortsetzung)

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}$
1.60	1.63	111	m	m
1.56	1.54	220	s. sch	m
1.24	1.24	210	sch	m
1.07	1.08	221	sch	m

Korrosion des Zinks durch die wässrige HBr-Lösung.

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 1 N- und 10 N-HBr-Lösung. Sie wurde hergestellt, indem man die vorher berechnete Menge der Schwefelsäure auf die berechnete Menge des BaBr_2 (Kahlbaumsches Präparat) einwirken liess. Der dabei entstandene Niederschlag des BaSO_4 wurde abfiltriert.

Korrosionsprodukt: ZnBr_2 (siehe Tab. 15 und 16).

Tabelle 15. (ZnBr_2).

d_{beob}	hkl ⁽¹⁵⁾	I_{beob}
6.25 A.	111	m
3.34	100	s
1.87	210	m
1.28	210	sch

Tabelle 16. (ZnBr_2).

d_{beob}	hkl ⁽¹⁵⁾	I_{beob}
5.25	$(221)_{1/2}$	m
3.34	100	s
3.19	110	sch
2.58	221	m
2.10 ₅	322	sch
1.87	210	m
1.69	111	sch
1.60	220	sch
1.28	210	sch

* Wir erkennen nach Photo. 28, dass zwei Einkristalle auf einer Masche des Platindrahtnetzes gebildet sind; Photo. 28 besteht aus den zwei N-Bildern, die sich durch die beobachteten Netzebenenabstände $d_{\text{beob}} = 3.22 = d_{001}$, $d'_{\text{beob}} = 3.61 = a \sin \alpha$ und $\bar{d}_{\text{beob}} = 1.87 = d_{110}$, $\bar{d}'_{\text{beob}} = 3.22 = d_{001}$ kennzeichnen ($a: 6.31 \text{ \AA}$, $\alpha: 34^\circ 48'$).

(15) S. Yamaguchi, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research*, **39**(1942), 291; **39**(1942), 357.

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Das Korrosionsprodukt mit der verdünnten Säure lieferte das Hof-Bild von Photo. 30. Dieses Bild und Photo. 25 ähneln sich weitgehend; innerhalb des Photo. 30 hervorzurufenden kleinen Kriställchens ist die Ebene (111) durch die van der Waalsschen Anziehungskräfte so viel wie die anderen angehäuft (cf. Tab. 15 und Photo. 30).

Die Beugungsbilder aus den Korrosionsprodukten, die mit der konzentrierten Säure hergestellt wurden, bestanden stets aus den scharfen Ringen (siehe Photo. 31), im Gegensatz zu den diffusen Beugungshöfen aus den sehr kleinen Kriställchen. Die ZnBr_2 -Kristalle sind dabei grösser als die in Photo. 30, aber sie orientieren sich nicht in der Haut. In diesem Kristall man erkennt keine (111)-Ebene von der van der Waalsschen Bindung (siehe Photo. 31 und Tab. 16).

Korrosion des Zinks durch die HJ-Lösung.

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 1 N und 10 N-HJ-Lösung. Sie wurde auf dieselbe Weise wie die HBr-Lösung bereitet (BaJ_2 : Kahlbaumsches Präparat).

Korrosionsprodukt: ZnJ_2 (siehe Photo. 32, 33, 34 und Tab. 17, 18).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Die verdünnte Säure erzeugte die Korrosionsprodukte, deren Aufnahmen in Photo. 32 und 33 gezeigt sind. Sie geben an, dass die Produkte aus sehr kleinen Kriställchen des ZnJ_2 bestehen (siehe Photo. 32 und Tab. 17). Die Korrosionsprodukte mit der konzentrierten Säure ergaben Photo. 43. Sie beweisen das Vorhandensein der grösseren Kristalle des ZnJ_2 (siehe Tab. 18). Man kann zwar nicht in den ersteren Bildern die (001)-Beugung, die die Bildung der van der Waalsschen Bindung bedeutet, finden*, aber in dem letzteren (Photo. 34) ist sicher die (004)-Beugung sehr schwach zu erkennen.

Tabelle 18. (ZnJ_2).

Tabelle 17. (ZnJ_2).			d_{beob}	$hkl^{(15)}$	I_{beob}
			3.68 A.	100	s
			3.21	101	m
			2.13	110	s
			1.88	103	s
			1.84	200	sch
			1.64	004	s. sch
			1.60	202	s. sch
			1.39	120	m
			1.36	121	sch
			1.28	122	m
			1.23	300	sch
d_{beob}	$hkl^{(15)}$	I_{beob}			
3.70 A.	100	s			
2.10	110	m			
1.85	103	m			
1.25	300	sch			

* Es ist schwer, die (001)-Beugung in den gegenwärtigen Bildern zu finden, da in dem vorliegenden Apparat die Kameralänge zu kurz ist, um diese Beugung von sehr kleinem Radius vom Mittelpunkt zu unterscheiden.

Korrosion des Aluminiums durch Salzsäure.*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 1 N- und 12 N-Salzsäure.

Korrosionsprodukt: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ (siehe Tab. 19 und 20).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Je nach der Konzentration des Ätzmittels geben die Korrosionsprodukte bald Photo. 35 (Korrosion mit verdünnter Säure), bald Photo. 36, 37, 38 und 39 (Korrosion mit konzentrierter Säure). Die Analyse des N-Bildes (Photo. 38) wurde auf dieselbe Weise, die bei dem N-Bild aus KHCO_3 -Einkristall beschrieben worden ist, ausgeführt. Abb. 13 mit den Millerschen Indices ist die Projektion des reziproken Gitters des $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3^{**}$, die mit Photo. 38 übereinstimmt. Die hier beobachteten Kantenlängen sind $d=7.85 \text{ \AA}$. und $d'=5.91 \text{ \AA}$, indem nach Röntgenstrahlen die der Elementarzelle $a=7.85 \text{ \AA}$. und $a \sin\left(\frac{97^\circ}{2}\right)=5.88 \text{ \AA}$. (Achsenwinkel: 97°) angegeben sind.⁽⁵⁾

Tabelle 19. ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(4)}$	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
5.20 A.	5.2	sch	m
3.72	3.69	m	m
3.30	3.29	s	s
2.60	2.57	sch	m
2.05	2.05	m	s

Tabelle 20. ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(4)}$	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
5.95	6.0	sch	m
5.20	5.2	sch	m
3.89	3.89	sch	m
3.69	3.69	m	m
3.41	3.41	sch	m
3.29	3.29	s	s
2.95	2.95	sch	m
2.75	2.75	sch	m
2.57	2.57	m	m
2.30	2.30	m	s
2.18	2.18	sch	m
2.05	2.05	m	s

Photo. 39 zeigt ein Beugungsbild von dem sehr langen und dünnen Einkristall, das man als ein Bild aus Fasertextur betrachten darf, obwohl es unvollkommen ist. Dabei handelt es sich nur um die einzige Konstante, die dem Abstand zwischen den in parallelen gestellten Beugungslinien entspricht (cf. Photo. 39 und Abb. 14). Sie lässt sich nach der Bragg'schen Gleichung berechnen: $d_{\text{beob}} = 7.85 \text{ \AA}$. Da d_{beob} mit der Kantenlänge der Elementarzelle übereinstimmt, so besitzt die betreffende Substanz von langer und dünner Gestalt die in Abb. 15 skizzierte Textur.



Abb. 14.



Abb. 15.

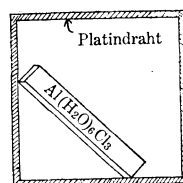


Abb. 16.

* "Standard Sample" vom "Department of Commerce, Bureau of Standards," Washington.

** Dieser Kristall besitzt die rhomboedrische Struktur.

(16) K. R. Andress und C. Carpenter, *Z. Krist.*, **87**(1934), 446.

In Photo. 39 zeigen sich sowohl das Beugungsbild als auch die Maschen* des Platindrahtnetzes. Wir können damit verstehen, wie der $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ -Einkristall von der langen und dünnen Form an der Masche haftet; die Faserachse stimmt nicht mit der Richtung der Drähte des Netzes selbst überein, sondern sie steht zur Diagonale der Masche parallel (siehe Abb. 16).

*Korrosion des Nickels** durch Salzsäure.*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 1 N- und 12 N-Salzsäure.

Korrosionsprodukt: NiCl_2^{***} (siehe Photo. 40, 41 und Tab. 21).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Photo. 40: Korrosion mit der verdünnten Säure. Kristalle orientieren sich nicht. Photo. 41: Korrosion mit der konzentrierten Säure. Kristalle orientieren sich nicht. In den beiden Aufnahmen treten die (111)-Beugung, die die Gegenwart der van der Waalschen Bindung bedeutet, auf, wenn es auch zwischen den Kristallgrößen der beiden Korrosionsprodukte ein deutlicher Unterschied gibt.

Tabelle 21. (NiCl_2 , kristallinisch).

Tabelle 21. (NiCl_2 , amorph).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(13)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$	d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(13)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
					5.71	5.7	111	m	s
					4.58	—	$(221)_{1/2}$	m	—
					2.96	2.96	100	m	m
					2.46	2.46	112	m	m
5.75 A.	5.7	111	m	m	2.29	2.27	221	m	sch
2.95	2.96	100	s	s	1.92	1.91	322	sch	sch
1.70	{1.74	{110}	sch	m	1.74	1.74	$\bar{1}\bar{1}0$	m	m
	{1.66	{210}			1.66	1.66	210	m	m
					1.50	1.495	111	sch	sch

Korrosion des Nickels durch die wässrige HJ-Lösung.

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 10 N-Lösung. cf. "Korrosion des Zn durch die wässrige HJ-Lösung."

Korrosionsprodukt: $\text{NiJ}_2^\dagger$ (siehe Tab. 22 und Photo. 42).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Orientierung der Kriställchen ist gewiss nicht vorhanden (siehe Photo. 42). Man entdeckt aber nach Photo. 42 die bemerkenswerte Kristallform; die beobachteten Beugungsringe sind überhaupt scharf, aber nur die (222)-Beugung‡ ist insbesondere diffus (siehe Tab. 22 und Photo. 42). Die Form des NiJ_2 -Kristalls, die man nach Photo. 42 schematisch skizzieren darf, ist etwa platt, da

* Die Maschen sind dabei elektronenmikroskopisch vergrößert (cf. Photo. 19).

** Merck.

*** Dieser Kristall ist von CdCl_2 -Typus.

† Dieser Kristall ist von CdCl_2 -Typus.

‡ Die (III)-Beugung kann man in Photo. 42 wegen ihres zu kleinen Beugungswinkels nicht erkennen.

Tabelle 25.

(Be-Korrosionsprodukt durch HBr)

d _{beob}	I _{beob}
3.40	s
2.33	m
1.81	m
1.18	sch

Tabelle 27.

(Be-Korrosionsprodukt durch HNO₃)

d _{beob}	I _{beob}
3.71	s (besonders scharf)
3.06	m
2.13	m
1.24	sch

Tabelle 26.

(Be-Korrosionsprodukt durch HJ)

d _{beob}	I _{beob}
3.46	s
2.60	sch
1.86	s
1.30	sch

Tabelle 28.

(Be-Korrosionsprodukt durch H₂SO₄)

d _{beob}	I _{beob}
2.52	s
2.17	sch
1.89	sch
1.49	m
1.33	sch

Korrosion des Magnesiums durch die wässrige HJ-Lösung.*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 10 N-HJ-Lösung.

Korrosionsprodukt: MgJ₂** (Tab. 29).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Photo. 49 bedeutet die Existenz des pulverartigen MgJ₂-Kristalls. Bemerkbar ist hier, dass sich die (001)ⁿ-Ebenen nicht entwickelt. Die Anhäufung dieser (001)-Ebenen sollen durch die van der Waalsschen Anziehungskräfte erhalten werden.

Tabelle 29. (MgJ₂).

d _{beob}	d _{Rönt} ⁽¹⁸⁾	hkl	I _{beob}
3.55	3.58	100	s
3.18	3.18	101	m
2.07	2.07	110	s
1.91	1.93	103	s
1.80	1.79	200	sch
1.72	1.72	004	s. sch
1.59	1.59	202	s. sch

Tabelle 30. (NaCl).

d _{beob}	d _{Rönt} ⁽⁹⁾	hkl	I _{beob}	I _{Rönt} ⁽⁹⁾
3.25	3.25	111	m	s. sch
2.81	2.81	200	s	s
1.99	1.99	220	s	s
1.70	1.70	311	m	s. sch
1.63	1.63	222	m	m
1.41	1.410	400	sch	sch
1.29	1.293	331	sch	sch
1.26	1.260	420	sch	m
1.15	1.150	422	s. sch	m
1.08	1.080	511	sch	sch
		333		

* "Standard Sample" vom "Department of Commerce, Bureau of Standards," Washington.

** Dsr Kristall vom CdJ₂-Typus⁽⁶⁾.

(18) H. Blum, *Z. phys. Chem.*, **22B**(1933), 298.

Korrosion des Natriums durch Salzsäure.*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 12 N-Salzsäure. Um die Reaktion in der sauren Lösung durchzuführen, wurde die Säure etwas mehr als das Äquivalent benutzt.

Korrosionsprodukt: NaCl vom ziemlich grossen Kristalle (siehe Photo. 50 und Tab. 30 und 37).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Die beobachteten Netzebenenabstände, die in Tab. 30 angegeben sind, entsprechen den allen Beugungsringen, die der Kristall des Steinsalzes von ausgebildeter Form (Idiomorph) ergeben soll, z.B. der nach Photo. 50 beobachtete NaCl-Kristall ist ein Vorbild des Steinsalzes (cf. Abb. 19). Ihm mangelt es an der Netzebene keineswegs so wie den ZnCl_2 -, ZnBr_2 -, NiJ_2 -Kristallen, wenn sich der erstere auch schön orientiert (siehe Photo. 50 und Abb. 19).

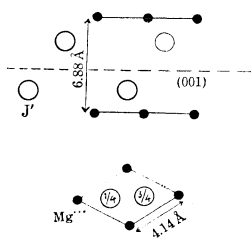


Abb. 18.

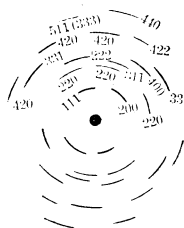


Abb. 19.

*Korrosion des Calciums** durch Salzsäure.*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: Salzsäure (12 N).

Korrosionsprodukt: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{***}$.

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: N-Bild (siehe Photo. 51). Das Entstehen dieses Bildes besteht aufs engste darauf, dass es innerhalb des $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls schwache Bindungen gibt†. Dieser Kristall besteht aus den Molekülen (Molekülgitter). Der zweidimensionale Einkristall des $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wie ihn Photo. 51 angibt, ist aus Abb. 20 zu ersehen. In ihm sind die a- und b-Achse allein vorhanden (Kantenlängen: 7.20 Å. resp. 5.88 Å.), während die c-Achse nicht zum Vorschein kommt.

* Konishi.

** Merck.

*** Diese Zusammensetzung wurde durch die übliche chemische Analyse nachgewiesen. Die Versuchsprobe wurde mit 12N-HCl und Ca hergestellt und dann auf einer Schale in der Elektronenkamera getrocknet. Die Bestimmung des Ca-Gehalts (Calciumoxalatkalzinationsmethode) führt sofort zu der des H_2O -Gehalts in der Probe.

† Calcium hat eine Elektronenstruktur, die mit Kupfer isomorph ist, und infolgedessen besitzt $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristall die $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Struktur, wo die $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle durch die schwachen Bindungskraften (Wasserstoffbindung bzw. van der Waalsche Bindung) miteinander geknüpft sind⁽¹⁹⁾. Die hier beobachteten Kantenlängen ($a=7.20$ Å., $b=5.88$ Å.) der Elementarzelle sind zufriedenstellend anerkennbar, selbst wenn man auch die Radien jedes zusammensetzenden Atoms bzw. Ions berücksichtigt.

Korrosion des Ca durch die wässrige HBr-Lösung.

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: ca. 7 N-Lösung. Das Zubereiten derselben ist schon in "Korrosion des Zn" beschrieben worden.

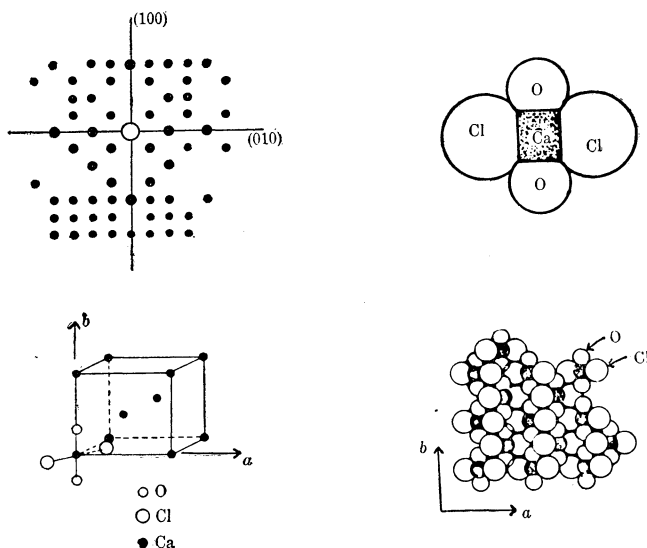


Abb. 20.

Korrosionsprodukt: CaBr_2^* .

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: N-Bild (siehe Photo. 53, 54, 55). Nach diesem Bild kann man die Spaltfläche des CaBr_2 -Einkristalls** mit (111) indizieren (siehe Abb. 21). Auch hier mangelt es ihm an der van der Waalsschen Bindung.

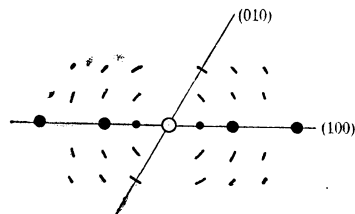


Abb. 21.

Korrosion des Ca durch die wässrige HJ-Lösung.

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: ca. 7 N-Lösung.

Korrosionsprodukt: CaJ_2 (siehe Tab. 31).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Die beobachteten Aufnahmen (siehe Photo. 56) waren stets von denen aus $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und

* Diese Zusammensetzung wurde auf dieselbe Weise wie für $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestimmt.

** Das Calciumion gehört zu den zweiwertigen Kationen. Wir dürfen also für CaBr_2 -Kristall den CdCl_2 -Typus annehmen; in der Tat ist das beobachtete N-Bild (Photo. 53) ähnlich der Projektion des reziproken Gitters des Kristalls von CdCl_2 -Typus, wie man nach Abb. 21 mit der Indizierung versteht.

(19) L. Pauling, "Nature of Chemical Bond," 104 (1940); D. Harker, Z. Krist., 93(1936), 136.

CaBr_2 verschieden, da Photo. 56 die Bildung von kleineren Kristalle als CaBr_2 -, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle beweist.

Tabelle 31. (CaJ_2).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(18)}$	hkl	I_{beob}
6.96	6.96	001	s. sch
3.83	3.85	100	s
3.39	3.39	101	s
2.59	2.59	102	sch
2.24	2.24	110	s
2.13	2.13	111	sch

Tabelle 31.—(Fortsetzung)

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(18)}$	hkl	I_{beob}
1.99	1.99	103	sch
1.94	1.94	200	sch
1.88	1.88	112	sch
1.87	1.87	201	sch
1.70	1.70	202	sch

Korrosion des Mg durch Wasser, Alkali und Cl'-haltiges Wasser. Magnesium ist bekanntermassen beständig gegen reines Wasser bzw. alkalische Lösung. Auf der sich gegen die beiden Mitteln beständig verhaltende Oberfläche bildeten sich, wie nach der Reflexionsmethode zu ersehen, die MgO - und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Kristalle (siehe Photo. 57, 58 und Tab. 32). Ihre Grössen waren aber nach den beiden Entstehungsweisen zu unterscheiden; das durch Wasser gebildete Oberflächenprodukt bestand aus kleineren Kristallen als dasselbe durch Alkali.

Tabelle 32. (MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}$	Substanz
4.75	4.75	001	s. sch	m	$\text{Mg}(\text{OH})_2^{(20)}$
2.70	2.69	100	s	—	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
2.34	2.35	101	m	s	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
2.10	2.10	111	m	s	MgO
1.79	1.79	102	m	m	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
1.56	1.57	110	m	m	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
1.49	1.485	220	m	s	MgO
1.48	1.490	111	sch	m	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
1.36	1.370	103	sch	m	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
1.30	1.306	112	sch	m	$\text{Mg}(\text{OH})_2$

Das Cl' -haltige Wasser greift heftig das Mg an, wobei man die ungeheuerere Entwicklung des Wasserstoffs beobachtet*. In der vorliegenden Arbeit stellte man einen Versuch mit obigen Verfahren behandelte Oberfläche an, um die Bildung des MgO und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf ihr zu finden (siehe Photo. 59 und Tab. 33)**. Dieses Oberflächenphänomen ist zwar ganz gleich dem auf den mit Wasser und Alkali behandelten Oberflächen. Aber man muss die Verschiedenheit der Kristallgrösse des Korrosionsprodukts in Betracht ziehen, dass diese als jene mit reinem Wasser hergestellte bedeutend grösser ist.

* Cl' spielt hier eine Rolle als Katalyst⁽²⁰⁾.

(20) I. Iitaka, *Proc. Imp. Jap. Acad.*, **6**(1930), 363; *Tetu to Hagane*, **16**(1930), 437, 655, 1057, 1184.

** NaCl war zu gering, als dass der Beugungsring aus diesem Salz in Photo. 59 auftrat.

Tabelle 33. (MgO, Mg(OH)₂).

d _{beob}	d _{Rönt}	hkl	I _{beob}	I _{Rönt}	Substanz
2.69	2.69	100	s	—	Mg(OH) ₂ ⁽¹²⁾
2.35	2.35	101	sch	s	Mg(OH) ₂
2.10	2.10	111	m	s	MgO
1.79	1.79	102	m	m	Mg(OH) ₂
1.57	1.57	110	m	m	Mg(OH) ₂
1.49	1.49	220	m	s	MgO

Korrosion des Ca durch Wasser und Cl'-haltiges Wasser.

Experiment: Transmissionsmethode.

Ätzmittel: Reines Wasser und Cl'-haltiges Wasser. (NaCl: 2~3%).

Korrosionsprodukt: Ca(OH)₂. Das ist von dem Ätzmittel unabhängig (siehe Tab. 34, 35 und Photo. 60, 61 und 62).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts:

Wasser: Photo. 60, 61. Ca(OH)₂-Kriställchen liegen voneinander regellos in der Haut. Die Kriställchen, die in Photo. 60 auftreten, sind ungemein klein. In Photo. 61 befindet sich die (001)-Beugung, die sich als van der Waalssche Bindung* kennzeichnet, jedoch tritt in dieser Aufnahme nur schwach zum Vorschein** (cf. Tab. 35). Das war auch der Fall bei der Bildung des NiJ₂.

Cl'-haltiges Wasser: Photo. 62. Ca(OH)₂-Kriställchen liegen gesetzmässig orientiert. Gesetzmässigkeit der Orientierung lässt sich nach folgendem mathematischem Verfahren*** erkennen: Wäre das "Bogen-Bild" (siehe Abb. 22 und Photo. 62) aus den regelmässig liegenden Kriställchen erhalten, so müsste jeder Bogen die Gleichung

$$\cos \psi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_2^2}}$$

erfüllen, wo der betreffende Kristall von hexagonaler Struktur**** sein soll (siehe Abb. 22). Also kann man die Bogenlagen vorherwissen und sie (ψ_{ber}) mit den beobachteten (ψ_{beo}) vergleichen. Nach Tab. 36 ersieht man die Gesetzmässigkeit der Orientierung der Ca(OH)₂-Kriställchen.

* Diese Anziehungskräfte folgen daraus, dass OH', das den permanenten Dipol besitzt, in Wechselwirkung miteinander steht.

** Die (001)-Beugung ist eigentlich stark, wenn der Ca(OH)₂-Kristall ausgebildet ist (siehe Tab. 35).

*** Auch das Bogen-Bild aus den NaCl-Kristallen, die in "Korrosion des Na" hergestellt wurden, kann man bequem auf dieselbe Weise behandeln.

**** a und c sind die Gitterkonstanten des Ca(OH)₂-Kristalls.

Tabelle 34. ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(12)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
2.9	3.11	100	s	m
	2.63	101		s
1.85	1.93	102	m	s
	1.79	110		m

Tabelle 35.—(Fortsetzung)

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(12)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
1.69	1.69	111	m	s
1.55	1.55	200	sch	sch
1.48	1.485	201	sch	m
1.46	1.450	103	sch	m
		112		

Tabelle 35. ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(12)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
4.90	4.93	001	s. sch	s
3.10	3.11	100	s	m
2.63	2.63	101	s	s
1.92	1.93	102	m	s
1.79	1.79	110	s	s

Tabelle 36.

hkl	ψ (berechnet)	ψ (beobachtet)
100	Grundlage	—
101	32°	auftreten
102	51°	auftreten
110	29°	auftreten
111	36°	auftreten

Die Entwicklung des Wasserstoffs bei der Korrosion des Ca mit der Kochsalzlösung ist anscheinend heftiger als bei der Korrosion mit reinem Wasser; dies ist demselben Vorgang, der mit Mg beobachtet worden ist, ganz ähnlich.

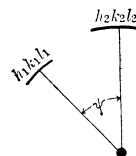


Abb. 22.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Hautstruktur des Korrosionsproduktes. Die in diesem Paragraphen erhaltenen Experimentalergebnisse sind in Tab. 37 zusammengefasst. Auf dieser Tabelle lässt sich die Kristallzustände der Häute der Korrosionsprodukte, etwa Hautstrukturen verstehen. Diese Tabelle zeigt uns deutlich die Tatsache, dass die Elektronenbeugungsmethode imstande ist, selbst solche als Häute hergestellten Korrosionsprodukte, wenngleich sie auch chemisch miteinander identisch sind, submikroskopisch betreffs Kristallform bzw. Kristallstruktur zu unterscheiden; z.B. bei den Korrosionen des K, Na, Zn, Ca, Ni, Mg, Al. Die Häute der Korrosionsprodukte, die bald aus den idiomorphen Kriställchen (z.B. NaCl , ZnX_2 bei der Korrosion mit verdünnten Säuren), bald aus den allotriomorphen Kristallen bestehen (z.B. KHCO_3 , ZnX_2 bei der Korrosion mit konz. Säuren), sind in die zwei folgenden Typen einzuteilen;

Tabelle 37.

Metall	Ätzmittel	Experimental-methode	Korrosionsprodukt	Photo.	Kristallgrösse (A.)	Kristallzustand
K	Luft	Reflexions-methode	KHCO_3	15	$5 \cdot 10^5$	Die bedeutende Grösse
K	H_2O , Luft	Transmission	KHCO_3	20, 21	∞ (Einkristall Typus B)	
Na	Luft	Reflexion	NaOH	16	10^4	—
Na	H_2O , Luft	Transmission	NaOH	22, 23, 24	10^5	Die bedeutende Grösse

Tabelle 37.—(Fortsetzung)

Metall	Ätzmittel	Experimental- methode	Korrosios- produkt	Photo.	Kristall- grösse (A.)	Kristall- zustand
Na	12N-HCl	Transmission	NaCl	50	10^4	Typus A, ge- setzmässig orientiert
Li	Luft	Reflexion	Li_2O , LiOH	17	5.10^3	ohne Orient- ierung
Ca	Luft	Reflexion	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	18	10^3	Typus AB
Ca	H_2O	Transmission	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	60	10^3	Typus AB
Ca	H_2O , über- flüssig	Transmission	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	61	10^2	—
Ca	H_2O , Cl'	Transmission	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	62	5.10^3	Typus AB Orientiert
Ca	12N-HCl	Transmission	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	51	∞	Typus B
Ca	10N-HBr	Transmission	CaBr_2	53, 54, 55	∞	Typus B
Ca	10N-HJ	Transmission	CaJ_2	56	10^4	—
Mg	Luft	Reflexion	MgO	10	5.10^{12}	Typus A
Mg	H_2O	Reflexion	MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$	57	5.10^3	—
Mg	H_2O , Cl'	Reflexion	MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$	59	10^4	—
Mg	OH'	Reflexion	MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$	58	10^6	—
Mg	10N-HJ	Transmission	MgJ_2	49	10^5	Typus B
Al	Luft	Reflexion	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	13	10^4	—
Al	1N-HCl	Transmission	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$	35	10^2	—
Al	12N-HCl	Transmission	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$	36, 37, 38, 39	∞	Typus B
Zn	1N-HCl	Transmission	ZnCl_2	25	5.10	Typus A
Zn	12N-HCl	Transmission	ZnCl_2	26, 27, 28, 29	10^6	Typus B
Zn	1N-HBr	Transmission	ZnBr_2	30	5.10	Typus A
Zn	10N-HBr	Transmission	ZnBr_2	31	5.10^3	Typus B
Zn	1N-HJ	Transmission	ZnJ_2	32	10^2	—
Zn	10N-HJ	Transmission	ZnJ_2	33, 34	$10^3\text{--}10^5$	—
Be	Luft	Reflexion	BeO	12	10^5	—
Be	Säuren	Transmission	?	43-48	5.10	—
Ni	1N-HCl	Transmission	NiCl_2	40	5.10	Typus A
Ni	12N-HCl	Transmission	NiCl_2	41	5.10^2	Typus A
Ni	10N-HJ	Transmission	NiJ_2	42	10^3	Typus AB

Typus A: NaCl (Photo. 50), ZnCl_2 (Photo. 25), ZnBr_2 (Photo. 30), NiCl_2 (Photo. 40), NiCl_2 (Photo. 41). Diese zeigten sich als Häute mit der van der Waalsschen Bindung bzw. Wasserstoffbindung. Jeder Kristall tritt idiomorph auf.

Typus B: KHCO_3 (Photo. 20, 21), ZnCl_2 (Photo. 26, 27, 28, 29), ZnBr_2 (Photo. 31), $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ (Photo. 37, 38, 39), MgJ_2 (Photo. 49). Diese Kristalle zeigen sich allotriomorph, und zwar ist die Haut häufig der zweidimensionalen Einkristall selbst (N-Bild).

Typus AB: NiJ_2 (Photo. 42), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Photo. 18, 61), ZnJ_2 (Photo. 34). Die Netzebene von der van der Waalsschen Bindung bleibt in ihm noch ein wenig bestehen.

Wenn die Kriställchen bei dem Typus A auch in der dünnen Haut zu liegen gezwungen werden, so sind sie doch durch dieses Verfahren nicht beeinflusst, sondern bleiben sich eigen; d.i. idiomorph. Im Gegensatz zu diesem Falle findet im Typus B Kristallumformung bei der Hautbildung statt. Dies ist das Spalten längs den durch die schwachen Bindungskräfte verbundenen Ebenen. Dieses Phänomen findet man nicht bloss bei der Bildung der freien Oberfläche, die auf dem Platindrahlnetz gespannt wird, sondern auch bei der Darstellung der Haut auf Mutterboden, wie man in Photo. 18 entdeckt.

Kristallgrösse des Korrosionsprodukts. Wir ersehen anschaulich aus den verschiedenen beobachteten Beugungsbildern die Verschiedenheit der Kristallgrösse des Korrosionsprodukts. Die Kristallgrösse lässt sich aus den beobachteten Beugungsringen bzw. Höfen nach der Laueschen Gleichung⁽²¹⁾ berechnen:

$$B = \frac{0.9 \lambda}{t \cos \theta}$$

Wobei B : die im Bogenmass gemessene Halbwertsbreite; λ : Broglie-Wellenlänge; t : Kristallgrösse; θ : Beugungswinkel; vorausgesetzt, dass die Kristallstruktur zum kubischen System gehört. Man darf wohl an die Absolutwerte der Grössenangabe mit Elektronenbeugung keine zu grossen Genauigkeitsansprüche stellen, aber bei Relativbestimmung an verschiedener Grösse des Kriställchens liefert dieses Verfahren sicher eine gute Klassifizierung der Grösse. Die Angaben der verschiedenen Kristallgrössen in Tab. 37 führen uns zu folgenden Kenntnissen:

1) Der Kristall, der Typus A verwirklicht, ist im allgemeinen klein. Aber NaCl^* , das keine schwache Bindung in seiner inneren Struktur besitzt, zeigt sich als Typus A auch mit bedeutender Kristallgrösse.

2) Bedeutende Kristallgrössen und Orientierung der Teilchen scheinen bei der heftigen Korrosion aufzutreten: z.B. KHCO_3 , das in der Luft und mit Wasser erhalten wird (cf. Photo. 15, 20); NaOH , das in der Luft und mit Wasser erhalten wird (cf. Photo. 16, 22); ZnX_2 , das mit der verd. Säure und mit der konz. Säure hergestellt wird (cf. Photo. 25, 26, 27 usw.); $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$, das mit der Säure von verschiedenen Konzentrationen hergestellt wird (Photo. 35, 36, 37, 38); Die Korrosion des Mg und Ca, die mit der Luft, nur mit Wasser und mit Katalyst durchgeführt werden (Photo. 57, 58, 59, 60 usw.).

Wenn sich das Korrosionsprodukt, in dessen Kristallstruktur die schwache Bindung (z.B. van der Waalssche Bindung, Wasserstoffbindung) vorliegt, als dünne Haut zeigt, so spaltet sich mit Notwendigkeit der Kristall des Korrosionsprodukts, dessen Grösse bedeutender ist, längs der Ebene von schwacher Bindung, während das Kriställchen des Korrosionsprodukts, dessen Grösse genügend klein ist (kleiner als 10^3 A.), ohne

(21) M. v. Laue, *Z. Krist.*, **64**(1926), 115; R. Brill, *Z. Krist.*, **72**(1929), 398; **74**(1930), 147; **75**(1930), 217.

* Es hat den Prototyp des Ionengitters.

Spaltung bleibt. Die Kristallgrösse, die die Spaltung des Kristalls veranlasst, beträgt $10^3 \text{ \AA}$., wie man bei NiJ_2 - und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristall ersehen hat (siehe Tab. 37).

(IV) Oberflächenstruktur der säurefesten Legierung.

(1) **Ferrosilizium (Duriron).** Bekannt ist es allerdings, dass Ferrosilizium (Si: 14.5%, Fe: 85.5%) oder Duriron eine von den gegen Schwefelsäure festen Legierungen ist, doch durchaus unbekannt ist der Zustand dieser säurefesten Oberfläche. Die Haut dieser Oberflächenzustand ist immer zu dünn, als dass sie durch die üblichen chemischen Methoden untersucht werden könnte. Mit Elektronenbeugung möchte die vorliegende Arbeit das Wesen der Schutzbedeckung erfassen, die sich an der Oberfläche des säurefesten Ferrosiliziums bildet.

Experimentalverfahren. Zum Versuch wurde ein Stück von Duriron (Si: 14.5%, Fe: 85.5%) verwendet, dessen Makrostruktur nach dem üblichen Mikroskop aus Mischkristallen des Fe und Si besteht. Die Proben wurden in Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationen (10~30 N) eingetaucht, und jede brachte dasselbe Versuchsergebnis.

Beim Eintauchen der Probe in Schwefelsäure beobachtete man auf derselben eine schwache Entwicklung von Gasblasen, die jedoch nur vorübergehend war. Die Oberfläche der Probe, die sich einmal diesem Verfahren unterzog, war von grauer Farbe und besass eine praktisch genügend säurefeste Eigenschaft. Für diese Oberfläche wurde der Elektronenbeugungsversuch angestellt, aber es war schwer, deutliches Beugungsbild zu bekommen. Die häufig wiederholten Experimente waren aber imstande, die für das Oberflächenprodukt charakteristischen vier Netzebenenabstände zu bestimmen. Der Kristall, der diese vier Beugungsringe zu ergeben vermöchte, ist am wahrscheinlichsten α -Christobalit, indem man die für α -Christobalit charakteristischen Netzebenenabstände,

Tabelle 38. (SiO_2 : α -Christobalit).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(4)}$	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
4.00	4.04	s	s
—	3.13	—	m
2.84	2.85	sch	m
2.50	2.48	sch	m
—	2.11	—	sch
—	2.02	—	sch
1.90	1.93	sch*	m
	1.87		m

* Diffus.

die durch Röntgenstrahlenuntersuchung vorher bestimmt wurden, mit den beobachteten vier Netzebenenabständen vergleicht und dazwischen eine zufriedenstellende Übereinstimmung findet (siehe Tab. 38). Dass sich unter den gegenwärtigen Bedingungen α -Christobalit bildet, ist chemisch und physikalisch auch anzuerkennen. (Dieses ist unter SiO_2 als Niedertemperaturmodifikation bekannt.) Wird Duriron in Schwefelsäure säurefest, so bildet sich α -Christobalit auf der Oberfläche als Schutzbedeckung.

“Selektive Oxydbildung” Die Erscheinung, dass an der Oberfläche von Duriron nur SiO_2 in Schwefelsäure gebildet wird, möchte der Verfasser “selektive Oxydbildung” nennen. Diese Oxydbildung scheint aus den folgenden Prozessen zu erfolgen: 1. Fe, der gegen Säure unfeste

Bestandteil, tritt von der Oberfläche in die Lösung; Fe^{++} kann man in der Tat in der Lösung mit Ferrizyankalium nachweisen. 2. Si, der säurefeste Bestandteil, bleibt im Gegensatz zu Fe an der Oberfläche stehen, und dieses Si verbindet sich teils zu dem SiO_2 , teils kristallisiert es sich um. Das Modell des säurefesten Durirons lässt sich damit wie Abb. 23 skizzieren.

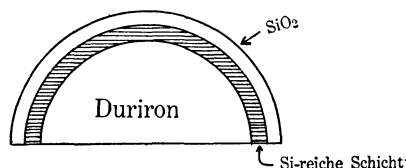


Abb. 23.

(2) **Legierung Fe-W (Ferrowolfram).** Dass die gegen Salzsäure feste Oberfläche der Legierung Fe-W mit den kleinen Kristallen des WO_2 (Wolframdioxyd) kompakt bedeckt ist, wurde in der vorliegenden Arbeit entdeckt. Diese Legierung ist wohl nicht genügend säurefest, aber sie ist eine von den salzsäurefesten Legierungen. Ein augenscheinliches Beispiel der "selektiven Oxydbildung" wurde hier wieder erhalten, die man erst mit Duriron erkannte. Es war in dieser Untersuchung auch möglich, die Mikrostruktur der Grenze zwischen dem Grundmetall und dem sich auf demselben bildenden Oxyd (WO_2) aufzuklären.

Experimentalverfahren. Zum Versuch wurde ein Stückchen der bearbeiteten Legierung Fe-W (W: 3~10%)*-sozusagen Ferrowolfram verwendet. Wenn die Legierung in Salzsäure (ca. 10%) bei Zimmertemperatur eingetaucht wurde, entwickelten sich schwach und nur sehr vorübergehend Gasblasen (Wasserstoff). Seine Oberfläche wurde nach diesem Verfahren sowohl etwas grau als auch säurefest, so dass man vermuten konnte, dass nicht das Metall an sich, sondern sich etwas Beständiges darauf aufs neue gebildet hat. Solche Oberfläche untersuchte man mit der Elektronenbeugung, und konnte die in Tab. 38 angegebenen Netz-

Tabelle 39. (WO_2).

dbeob	dRönt ⁽ⁿ⁾	hkl ⁽ⁿ⁾	Ibeob
3.44	3.44	110	sch
2.78	2.77	001	m
2.41	2.41	101	m
2.16	2.16	111	sch
1.72 ₅	1.72	220	s
1.72	1.70	121	s
1.62	1.62	300	s. sch
1.28	—	—	s. sch*

* diffus.

ebenenabstände, die das Oberflächenprodukt identifizieren, beobachten. Dass es nichts anderes als WO_2 (Wolframdioxyd) ist, wurde unter Bezugnahme auf die nach Röntgenstrahlenforschung bestimmten Netzebenenabstände des WO_2 -Kristalls nachgewiesen (siehe Tab. 39). Die Bildung von WO_3 , Fe, W, Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 ist hier natürlich wahrscheinlich, aber der Vergleich der beobachteten Netzebenenabstände mit denen von diesen Kristallen wurde umsonst durchgeführt.

"*Selektive Oxydbildung*". Chemisch bekannt ist bereits, dass das metallische Wolfram bei Zimmertemperatur in HCl jeder Konzentration unlöslich und auch bei 100°C nur sehr wenig angegriffen ist. Eisen ist dagegen in HCl verhältnismässig löslich. Wie schon auf Duriron aus-

* Solches Schwanken des W-Gehalts gibt dem Versuchsergebnis keinen Unterschied.

geführt worden ist, löst sich der leicht angegriffene Bestandteil der Legierung im Ätzmittel vom Grundmetall, während der säurefeste an derselben Stelle fest bleibt. Nach dem vorliegenden Experiment entspricht Wolfram dem letzteren Bestandteil, und es bleibt als WO_2 auf dem Mutterboden stehen, wenn es auch Korrosion durch Ätzmittel erlitten hat. Dies ist ein Beispiel der selektiven Oxydbildung.

WO_3 bildet sich natürlich beständig, aber WO_2 ist ebensowohl stabil. Trotzdem tritt WO_2 dabei beständig auf, wo das Oxyd im Berühren mit dem Mutterboden hergestellt wird.

Nach Tab. 39 versteht man, dass an dem betreffenden Kristalle* des WO_2 die c-Achse vorhanden ist, da die Netzebene (001) nicht so beträchtlich, aber sicher ein wenig aufgebaut ist. Dass das WO_2 -Kristall in der Form von Prismen mit der Grundfläche (001) auf dem Mutterboden auftritt, ist also wahrscheinlich. Der Abstand zwischen zwei W^{IV} längs der c-Achse, d.i. Gitterkonstante des WO_2 -Kristalls, ist 2.77 Å. Die Gitterkonstante des Fe mit körperzentriertem Gitter ist 2.86 Å. Die Adhäsion des Oxyds mit dem Grundmetall wird unter bei Ferromolybdän und Hastelloy diskutiert immer stärker (cf. Abb. 24).

(3) **Legierung Fe-Mo (Ferromolybdän).** Um die Erscheinung der selektiven Oxydbildung und der Oberflächenlegierung noch weiter zu studieren, wurde die Legierung Fe-Mo (5~10%)** zum Versuch verwendet. Nach vorübergehender Entwicklung (5~10 Minuten) von Gas-

blasen (H_2) in Salzsäure (2~5 N) wurde die Oberfläche der Probe säurefest. Man prüfte sie durch Reflexionsmethode und klärte das Wesen des Korrosionsprodukts auf. Dass sich auf der Oberfläche MoO_2 (Molybdändioxyd) bildet, ist aus Tab. 40 zu erschliessen.

Tabelle 40. (MoO_2).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(6)}$	$hkl^{(6)}$	I_{beob}
3.44	3.44	110	m
2.79	2.79	001	sch
2.42	2.42	101	s
2.16	2.16	111	sch
1.72	1.72	220	m
1.70	1.71	121	sch
1.62	1.62	300	sch

Diskussion der Versuchsergebnisse. Dass sich nur MoO_2 , das gegen Salzsäure fest ist, auf der Oberfläche

bildet, beruht auf der selektiven Oxydbildung.

Die Tatsache, dass nicht MoO_3 , sondern MoO_2 auf dem Mutterboden gebildet wird, darf man unter demselben Begriff wie für die Erscheinung⁽²²⁾ verstehen, die sich bei der Oxydation der Fe-Oberfläche FeO bzw. Fe_3O_4 zuerst auftritt (siehe Abb. 25). Beim Berühren mit dem Reduktionsmittel vom Grundmetall zeigt sich MoO_2 als die beständigere Modifikation als MoO_3 .

Es kommt auch hier viel darauf an, dass eine Gitterkonstante 2.79 Å. dieses MoO_2 -Kristallst† mit der 2.86 Å. des Grundmetalls (Fe von körper-

* Er ist tetragonal, von SnO_2 -Typus.

** Die kleine Schwankung des Mo-Gehalts oder W-Gehalts übte keinen Einfluss auf das Experimentalresultat aus; alle Proben wiesen dasselbe Resultat auf.

(22) S. Miyake, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), 31 (1937), 101.

† Er ist tetragonal, vom SnO_2 -Typus.

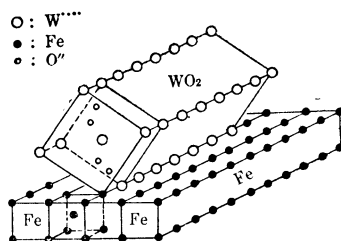


Abb. 24.

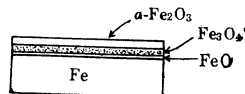


Abb. 25.

zentriertem Raumgitter) beinahe übereinstimmt. (Raumgitter des Mutterbodens muss im strengen Sinne von dem des reinen Fe unterschieden werden, aber in diesem Falle ist dies zu vernachlässigen, weil Mo-Gehalt zu gering ist). Infolgedessen verwirklicht sich wahrscheinlich eine bemerkenswerte Anziehung zwischen dem Mutterboden und dem Oxyd. Diese Beziehung ersieht man in Abb. 24.

(4) **Hastelloy (Legierung Ni-Mo-Fe).** Hastelloy ist bekanntermaßen die einzige Legierung, die gegen Salzsäure sehr fest ist. Diese hier benutzte Legierung wurde in unserem Laboratorium hergestellt*. Sie entsprach nach ihren Bestandteilen dem, was im allgemeinen man "Hastelloy A" nennt. Sie enthält 60% -Ni, 20% -Mo, 20% -Fe und ein wenig Mn (ca. 0-4%).

Experimentalverfahren. Die Versuchsprobe wurde mit 7 N-Salzsäure bei 80°C 8~10 Stunden behandelt, um das Oberflächenprodukt in geeigneter Menge zu bilden. Sonst liess die Elektronenbeugung nur die Struktur des Mutterbodens erkennen, obwohl sie, wie später in dieser Abhandlung beschrieben werden soll, für diese gegenwärtige Untersuchung nötig ist. Die betreffende Oberfläche wurde nach der Behandlung etwas grau und hatte noch ein wenig Metallglanz. Diese Oberfläche ergab Photo. 63, und demnach liessen sich die Netzebenenabstände in Tab. 41 berechnen. Sie stimmten mit denen des MoO₂-Kristalls überein, wie man in Tab. 41 sieht.

Tabelle 41. (MoO₂).

d _{beob}	d _{Rönt} (°)	hkl(°)	I _{beob}	Breite der Beugungsringe
3.44	3.44	110	m	scharf
2.79	2.79	001	sch	diffus
2.42	2.42	101	s	scharf
2.15	2.16	111	sch	diffus
1.72	1.72	220	m	scharf
1.70	1.71	121	sch	diffus
1.62	1.62	300	sch	diffus
1.54	1.54	130	m	scharf

Tabelle 41.—(Fortsetzung)

d _{beob}	d _{Rönt} (°)	hkl(°)	I _{beob}	Breite der Beugungsringe
1.45	1.46	221	m	scharf
1.40	{ 1.40 1.395 }	{ 301 002 }	s	doppelt
1.35	1.35	230	m	scharf
1.20	{ 1.21 1.20 }	{ 202 231 }	sch	scharf
1.18	1.18	140	sch	diffus
1.17	1.17	122	sch	diffus
1.15	1.15	330	m	—

* Ich möchte Herrn Ryuzo Shiota meinen Dank für die Herstellung dieser Liegerung aussprechen.

Diskussion der Versuchsergebnisse. Trotzdem Hastelloy eine Legierung des ternären Systems ist und aus Ni, Mo und Fe besteht, existiert MoO_2 allein auf der Oberfläche infolge der selektiven Oxydbildung, da nicht nur Fe, sondern auch Ni den Angriff der Salzsäure nicht widerstehen können.

Das Beugungsbild (Photo. 63) aus der Oberfläche von Hastelloy war so genügend deutlich, dass es möglich war, die Oberflächenstruktur ziemlich eingehend zu betrachten und zu erörtern. Wenn man die Schärfe der Beugungsringe, die in Tab. 41 angegeben ist, ersieht, so wird die Kristallform des betreffenden MoO_2 an sich klar. Nach Tab. 41 sind die Beugungen aus Prismenebenen immer scharf, während die aus Achsen- und gewöhnlichen Ebenen diffus sind. Sofort kann man also die Kristallform desselben modellieren (siehe Abb. 26). Spaltflächen dieses Kristalls sind im allgemeinen mit (110), (101), (001) zu indizieren, d.i. dieser Kristall wird infolge der Kombination dieser Ebenen modelliert. (Diese Kristallform stimmt beinahe mit der des auf die anderen Weisen hergestellten Kristalls überein.) In dieser Netzebene (110) entfernen sich voneinander zwei Mo^{4+} um 3.72 Å, während an dem Mutterboden Metallatome im Abstand von 3.62 Å gestellt sind.* Diese beiden Werte sind annähernd gleich.

Auf der Oberfläche bzw. Spaltfläche des MoO_2 -Kristalls ist der Abstand 3.72 Å zwischen zwei Mo^{4+} so viel verwirklicht, dass die enge Berührung des Oxyds mit dem Grundmetall sehr wahrscheinlich und möglich erscheint (siehe Abb. 26). Diese Erscheinung findet zwar auch in den Fällen von Fe-W und Fe-Mo statt, aber sie ist nicht ebenso zufriedenstellend wie in dem Falle von Hastelloy, da der Abstand 2.77 bzw. 2.79 Å längs c-Achse in den ersteren Fällen, nicht so viel wie der Abstand in der (110)-Ebene in dem letzteren Falle verwirklicht ist. Die Ursache dafür, dass die ersteren Legierungen der letzteren an Säurefestigkeit nachstehen, besteht überhaupt darin.

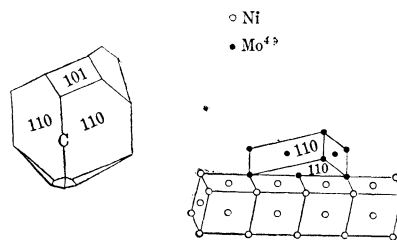


Abb. 26.

(V) Beständigkeit der dünnen Haut.

Was dem Phänomen der "Exfoliation" des gegen Ätzmittel festen Oxydes aus dem Grundmetall ähnlich war, entdeckte hier der Verfasser durch die Untersuchung an verschiedenen zweidimensionalen Einkristallen des Cadmiumhalogenides. "Exfoliation" geschähe mit dem Verschwinden der Anziehung zwischen dem Oxyd und dem Grundmetall, um zugleich die weitere Korrosion des Grundmetalls zu veranlassen. Dieses Phänomen

* Die Gitterkonstante des Grundmetalls wurde hier mit der Jungfernoberfläche von Hastelloy bestimmt. Die verschiedenen Gitterkonstanten der Systeme F-Mo und Fe-Ni und Ni-Mo sind ausführlich aus Messung mit Röntgenstrahlen bekannt. Daher kann man auch die Gitterkonstante von Hastelloy leicht als ca. 3.6 Å vermuten.

möchte er wieder experimentell mit den anderen Versuchsproben weiter studieren.

Experimente. Die Netzmethode kam auch hier wieder in Anwendung, aber sie unterschied sich ein wenig von der bisherigen.

CdCl_2 . In das bei ca. 700°C geschmolzene CdCl_2 -Salz wurde ein Platindrahtnetz (siehe Photo. 19) eingetaucht. Beim Herausziehen bildeten sich dann in allen Maschen des Netzes dünne Filme. Der auf diese Weise hervorgebrachte Film diente erfolgreich als Versuchsprobe für Elektronenbeugung (siehe Photo. 64). Diese Aufnahme und Tab. 42 zeigen, dass die Versuchsprobe aus pulverartigen CdCl_2 -Kristallen* bestehen.

Tabelle 42. (CdCl_2).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(13)(14)}$	hkl	I_{beob}	$I_{\text{Rönt}}^{(13)(14)}$
5.82	5.82	111	m	s
3.28	3.28	100	s	s
3.12	3.12	110	m	—
2.91	2.91	222	sch	—
2.41	2.41	221	sch	m
2.14	2.15	210	sch	—
1.94	1.94	333	sch	m
1.93	1.93	110	s	m

Tabelle 43. (CdBr_2).

d_{beob}	$d_{\text{Rönt}}^{(13)(14)}$	hkl	$I_{\text{beob}}^{(13)(14)}$
6.22	6.22	111	sch
3.37	3.37	100	s
3.22	3.215	110	s
3.11	3.11	222	sch
2.52	2.52	221	sch
2.07	2.07	333	sch
1.98	1.98	110	s

CdBr_2 . Die aus dem geschmolzenen CdBr_2 -Salz mit dem Platindrahtnetz ausgeschnittene Haut ergab die Beugung von Photo. 65, die die Existenz des zweidimensional gespaltenen CdBr_2 -Einkristalls* beweist.

Die Spaltfläche desselben ist mit (111) zu indizieren, da der beobachtete Netzebenenabstand $d_{\text{beob}} = 1.98 \text{ \AA}$. mit dem durch Röntgenstrahlen bestimmten $d_{110} = 1.98 \text{ \AA}$. übereinstimmt und die Ausbreitungskugel annähernd das reziproke Gitter schneidet, das mit Abb. 27 oder Photo. 65 identisch ist. Die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls ist annähernd rechtwinklig der Ebene (111).

Wenn man diesen CdBr_2 -Einkristall ungefähr 10 Stunden in der Luft stehen liess, so lieferte er kein N-Bild mehr, sondern Photo. 66, d.i. das Beugungsbild, das die Gegenwart der pulverartigen unorientierten CdBr_2 -Kristalle beweist (siehe Tab. 43). Diese Beobachtung zeigte, dass sich der zweidimensional gespaltenen CdBr_2 -Einkristall leicht zum Pulver zersetzt.

CdJ_2 . In diesem Falle war es schwer, das Salz zu schmelzen, weil es sich bei höheren Temperaturen leicht zum Zersetzen neigte. Für die Herstellung des zweidimensionalen CdJ_2 -Einkristalls wurde eine wässrige

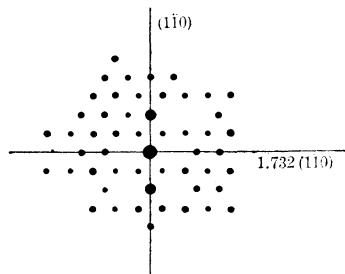


Abb. 27.

* Die Kristallstruktur des CdBr_2 ist von CdCl_2 -Typus.

CdJ_2 -Lösung (ca. 5 N) in der Elektronenkamera auf dem Platindrahtnetz trocken gemacht (siehe Photo. 67). Die Spaltfläche dieses CdJ_2 -Einkristalls (hexagonal, CdJ_2 -Typus) ist die Netzebene (001), da der in Photo.

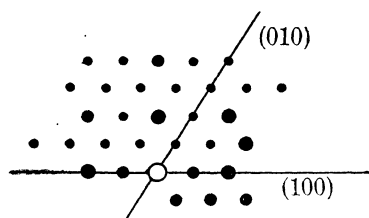


Abb. 28.

67 beobachtete Netzebenenabstand $d_{\text{beob}} = 3.68 \text{ \AA}$. dem mit Röntgenstrahlen bestimmten Netzebenenabstand $d_{100} = 3.68 \text{ \AA}$. vollständig übereinstimmt. Das reziproke Gitter des hier dargestellten CdJ_2 -Einkristalls kann man mit der Millerschen Indizierung in Abb. 28 zeigen. Der Elektronenstrahl fällt auf die Ebene (001) annähernd rechtwinklig.

Dieser zweidimensionale Einkristall muss darin von dem zweidimensionalen CdBr_2 -Einkristall unterscheiden werden, dass der erstere viel beständiger als der letztere ist; in der Tat blieb der erstere Einkristall wenigstens drei Wochen unverändert, denn selbst nach solchen Zeitlauf blieb das Beugungsbild unverändert.

Diskussion I. Nicht nur der aus dem geschmolzenen CdBr_2 -Salz dargestellte CdBr_2 -Einkristall und der aus der wässrigen CdJ_2 -Lösung kristallisierte zweidimensionale CdJ_2 -Einkristall, sondern auch der aus dem geschmolzenen CdCl_2 -Salz mit dem Netz hervorgebrachte Film hatten einen charakteristischen Glanz der Spaltfläche. Dieser bemerkenswerte Glanz ist zweifellos der Spaltflächen (111) bzw. (001) von CdCl_2 , CdBr_2 , und CdJ_2 -Einkristallen zu zuschreiben. Folglich muss sich auch der CdCl_2 -Film wohl zuerst als zweidimensionaler Einkristall gezeigt haben, jedoch aus sehr zersetzbaren Gründen liess sich in der Elektronenbeugungsmethode nur das aus pulverartigen CdCl_2 -Kristallen stammende Bild beobachten (siehe Photo. 64). Die Zeit, die nach der Darstellung der Versuchsprobe bis zur Beugungsbeobachtung nötig ist, beträgt wenigstens 30 Minuten.

Die van der Waalsschen Anziehungskräfte, die die Ebenen (111) oder (001) in Cd-Halogenidkristallen miteinander zusammenknüpfen, sind am schwachsten bei CdCl_2 , und am stärksten bei CdJ_2^* . Also kann man unter diesen Kristallen den CdCl_2 -Einkristall am leichtesten längs den van der Waalsschen Bindungsebenen spalten. Die Wärmeenergie kT , welche bei 800°C ca. 2 kcal. beträgt, ist genügend, um diese Bindung locker zu machen.

Diskussion II.

zweidimensionaler CdCl_2 -Einkristall.....	leicht zersetzbar
zweidimensionaler CdBr_2 -Einkristall.....	mässig beständig
zweidimensionaler CdJ_2 -Einkristall.....	sehr beständig

Diese zweidimensionalen CdX_2 -Einkristalle (X: Halogen) kann man mit Recht als isolierte Makromoleküle betrachten (siehe Abb. 29).

* Dies ist abhängig von der Polarisierbarkeit des Halogenidions: $\text{J}^+ > \text{Br}^+ > \text{Cl}^+$.

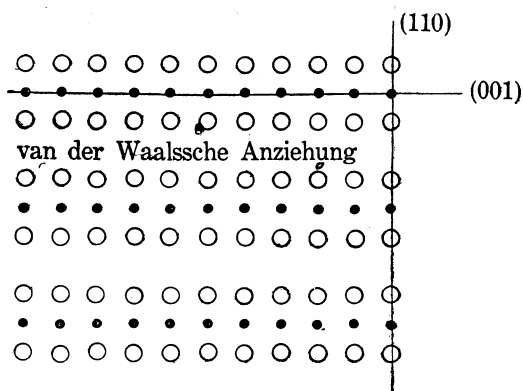


Abb. 29.

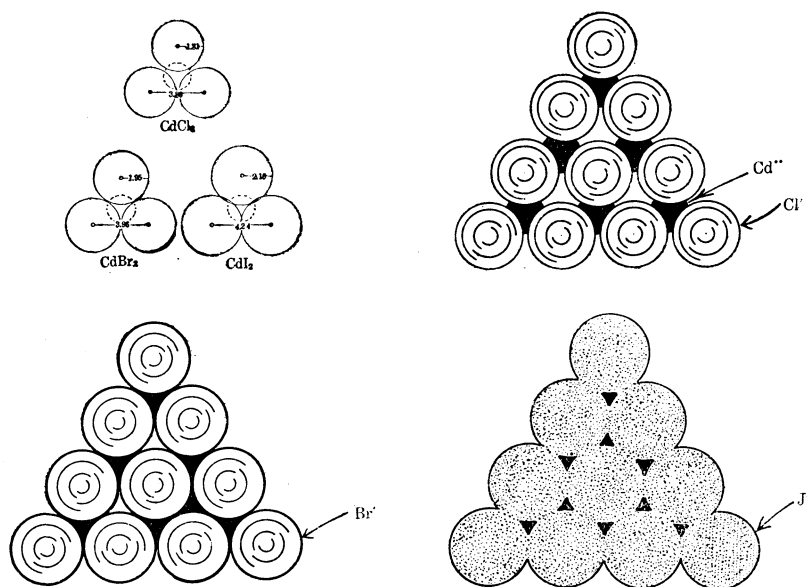


Abb. 30.

Jeder Einkristall ist mit einer nur aus den Kationen (Cd'') bestehende Schicht und nur aus den Anionen (X') bestehende zwei Schichten zusammengesetzt (siehe Abb. 29). Die Konfiguration dieser Schichten ist genau in Abb. 30 gezeichnet. Der Abstand zwischen den an denjenigen Schichten liegenden zwei Anionen ist bei CdCl_2 , CdBr_2 und CdJ_2 3.86 Å.,⁽¹⁴⁾ 3.95 Å.⁽¹⁴⁾ bzw. 4.24 Å.⁽²³⁾ und die Ionenradien von Cl' , Br' und J' sind nach L. Pauling 1.81 Å., 1.98 Å. resp. 2.16 Å.

CdCl		$3.86 > 1.81 \times 2 = (3.62 \text{ Å.})$
CdBr_2		$3.95 \div 1.95 \times 2 = (3.90 \text{ Å.})$
CdJ_2		$4.24 < 2.16 \times 2 = (4.32 \text{ Å.})$

(23) O. Hassel, Z. physik. Chem., 22B(1933), 333.

Diese Tabelle und Abb. 30 lassen uns erkennen, dass bei CdCl_2 die gegenseitige Wirkung des Cl' sehr schwach ist, bei CdJ_2 dagegen sehr stark ist. In dem letzteren Falle geschieht unter den J' -Ionen das Ineinandergreifen der Elektronenwolken stark (siehe Abb. 30). Ein solcher zweidimensionaler Einkristall zersetzt sich nicht leicht wie der CdCl_2 -Einkristall, trotzdem der erstere wegen beträchtlicher Dünne zum Zersetzen neigt. Diese Beständigkeit des zweidimensionalen CdJ_2 -Einkristalls entspricht der schon erkannten Tatsache, dass das auf der säurefesten Legierung gebildete Oxyd aus dem Mutterboden nicht abblättert. Dass CdCl_2 - und CdBr_2 -Einkristalle sich zum Pulver zersetzen, entspricht der "Exfoliation" bei der Oberflächenlegierung.

Diskussion III. Nur mit "Diskussion II" sind wir natürlich nicht zufrieden, denn dort gibt es noch etwas Fragliches. Die Aufnahme wie Photo. 64, die die aus dem geschmolzenen Salz des CdCl_2 abgeschnittene Haut wiedergibt, kann man auch mit der aus der wässrigen Lösung des CdCl_2 (ca. 5 N) auf dem Platindrahtnetz kristallisierten Haut herstellen (siehe Photo. 68). Beim Kristallisieren der wässrigen Lösung des CdCl_2 bei Zimmertemperatur bildet sich unvermeidlich einmal CdCl_2 -Hydrat, und es entwässert sich in der Elektronenkamera durch Auswitterung zum CdCl_2 -Kristall, wie er auf Photo. 68 nachgewiesen wird. Eine solche Substanz, die durch Auswitterung gebildet wird, soll pulverartig sein. Es ist zu vermuten, dass CdCl_2 in Photo. 64 und CdCl_2 in Photo. 68 nach demselben Verlauf gebildet worden sind, denn man kann diese beiden Bilder überhaupt nicht unterscheiden. Dass CdCl_2 etwas hygroskopisch ist, ist chemisch bekannt. Wenn man auch den zweidimensionalen Einkristall des CdCl_2 aus dem geschmolzenen Salz darstellt, so mag er sich doch in der nassen Luft, besonders unter dem japanischen Klima zu einer neuen Verbindung, d.i. CdCl_2 -Hydrat, verändern.

Dagegen ist CdBr_2 nur ein wenig hygroskopisch, nicht so stark wie CdCl_2 . Man kann allerdings eine kleine Weile den Zustand des zweidimensionalen Einkristalls des CdBr_2 bewahren (Photo. 65). Aber falls sich CdBr_2 aus der wässrigen Lösung kristallisiert, oder falls der zweidimensionale Einkristall desselben eine Weile mit der nassen Luft in Berührung kommt, so beobachtet man dieselbe Erscheinung, die im Falle des CdCl_2 stattfindet (siehe Photo. 66 und 69).

Sogar nach dem Kristallisieren aus der wässrigen Lösung zeigt sich CdJ_2 als Einkristall von Zweidimension, und zwar zersetzt er sich keineswegs selbst bei längerer Zeit in der Luft. Dies kommt daher, dass er gegen Wasser indifferent ist; kein Hydrat des CdJ_2 ist uns bekannt. Diese experimentellen Tatsachen sind wie unten zusammenzufassen:

CdCl_2 -Einkristall.....	durch H_2O angegriffen
CdBr_2 -Einkristall.....	durch H_2O langsam angegriffen
CdJ_2 -Einkristall.....	durch H_2O kaum angegriffen

Jeder zweidimensionale Einkristall setzt der Luft seine nur aus Anionen bestehenden Schichten aus. Diese Schichten oder Oberflächen spielen bei CdJ_2 eine Rolle als Schutzschicht gegen H_2O , während sie bei CdCl_2 nicht als solche dienen. Die Konfiguration dieser Schichten

ist genau in Abb. 30 gezeichnet. Für den letzteren zweidimensionalen Einkristall ist an der Oberfläche oder der Anion-Schicht eine etwa solche Verbindung vorhanden, die sich mit Wassermolekülen in der Luft nicht verbinden kann.

Ob CdCl_2 - und CdBr_2 -Einkristalle rein mechanisch (wie in "Diskussion" II) oder durch den Angriff des Wassermoleküls zersetzt wurden, d.h. aus welcher Ursache Photo. 64, 66, 68 und 69 entstanden sind, kann man nicht ohne weiteres sagen. Auf jeden Fall spielt aber der Verbindungszustand des J'-Ions in dem zweidimensionalen CdJ_2 -Einkristall eine grosse Rolle, um die Oberfläche beständig zu machen.

Zusammenfassung.

(I) **Elektronenbeugung und Leichtmetall.** Um das Beugungsbild durch die Leichtmetalloberfläche zu beobachten, hat der Verfasser die grösseren Stacheln auf der Oberfläche künstlich hergestellt. Dieses Verfahren war auf die Oberflächen des Be, Mg, Al und die Oxydhäute auf denselben erfolgreich anzuwenden.

Die Elektronenbeugung enthüllte dem Verfasser den Bildungsgang der Oxydfilme, der beim Erhitzen des Be, Mg und Al auf ihren Oberflächen geschah.

(II) **Die Oberflächen von Alkali- und Erdalkalimetallen, die in der Luft eben ihren metallischen Glanz verloren haben.** Durch die Elektronenbeugung beobachtete der Verfasser auf den Oberflächen des K, Na, Li und Ca, die sich eben durch das Berühren mit der Luft matt färbten, die Entstehung der KHCO_3 , NaOH , Li_2O , LiOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

(III) **Hautstruktur und Kristallgrösse des Korrosionsprodukts.** Durch die „Netzmethode“ liessen sich die verschiedenen Häute des Korrosionsprodukts herstellen. An den Beugungsbildern aus diesen Häuten konnte er die innere Struktur, Orientierung und Kristallgrösse der die Haut bildenden Teilchen untersuchen. Die die Haut bildenden Kristalle wurden in zwei Typen eingeteilt:

Typus A: Die idiomorphen Kristalle bilden die Haut.

Typus B: Die allotriomorphen Kristalle bilden die Haut (häufig ein zweidimensionaler Einkristall).

Typus AB: Die Kristalle, die weder idiomorph noch allotriomorph sind und deren bestimmte Netzebenen nur ein wenig angehäuft sind, bilden die Haut.

Die Dimension der Kristalle in der Haut des Typus A ist kleiner als $10^3 \text{ \AA}$, mit Ausnahme vom NaCl -Kristall mit dem Ionengitter. Diejenige der Kristalle in der Haut des Typus B ist grösser als $10^3 \text{ \AA}$, und zwar ist sie ein zweidimensionaler Einkristall von bedeutender Grösse.

(IV) **Oberflächenstruktur der säurefesten Legierung.** Die schwefelsäurefeste Oberfläche der Legierung Fe-Si (Si: 14.5%, „Duriron“) ist nur mit SiO (α -Christobalit) überzogen.

Die salzsäurefeste Oberfläche der Legierung Fe-W (W: ca. 3%) ist nur mit WO_2 (Wolframdioxyd) überzogen.

Die beiden salzsäurefesten Oberflächen der Legierungen Fe-Mo (Mo: ca. 4%) und Hastelloy A (Ni: 60%, Mo: 20%, Fe: 20%) sind nur mit MoO_2 (Molybdändioxyd) überzogen. Eine solche Erscheinung, dass nur das Oxyd eines Bestandteils in der Legierung auf der Oberfläche gebildet wird, nennt der Verfasser die „selektive Oxydbildung“.

Die Tatsache, dass sich die säurefesten Substanzen WO_2 , MoO_2 aus dem Grundmetall nicht ablättern lassen, scheint davon abzuhängen dass die Abstände $\text{W}^{\text{IV}}-\text{W}^{\text{IV}}$, $\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{Mo}^{\text{IV}}$ in diesen Kristallen mit den Gitterkonstanten der Grundmetalle übereinstimmen.

(V) Beständigkeit der dünnen Haut. Die zweidimensionalen Einkristalle des CdCl_2 , CdBr_2 und CdJ_2 liessen sich herstellen, wie sie bei der Beugung das N-Bild ergaben. Unter diesen drei Häuten war die CdCl_2 -Haut am leichtesten zu zersetzen. Die CdJ_2 -Haut war sehr beständig. Das Cl' -Ion in der Oberfläche des CdCl_2 -Einkristalls ist von den benachbarten Cl' -Ionen unabhängig, während die J' -Ionen in der Oberfläche des CdJ_2 -Einkristalls ineinandergreifen. Auf diese Weise ist sogar die dünnste Haut des CdJ_2 -Einkristalls ungemein beständig.

Diese Arbeit führte ich im „Institut für physikalische und chemische Forschung“ unter der Leitung von Herrn Dr. Ichiro Iitaka durch. Herrn Prof. San-ichiro Mizushima möchte ich für das aufrichtige Interesse an meiner Forschungsarbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ebenfalls möchte ich nicht verfehlen der „Nippon Gakujutsu Shinkôkwai“ für die Finanzierung dieser Arbeit meine Dankbarkeit zum Ausdruck zu bringen.

Institut für physikalische und chemische Forschung.

Photo. 1. (Apparat).

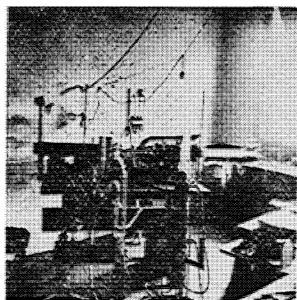


Photo. 2. (Apparat).

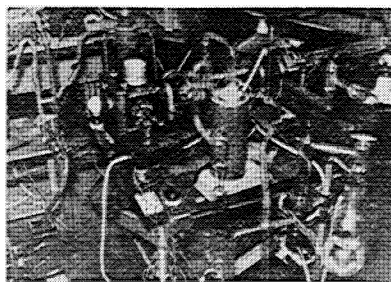


Photo. 3. (Be).



Photo. 9.

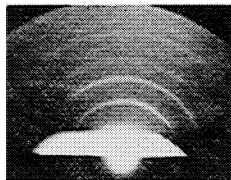
Photo. 13. (γ - Al_2O_3).

Photo. 4. (Mg).

Photo. 14. (α - Al_2O_3).

Photo. 5. (Al).

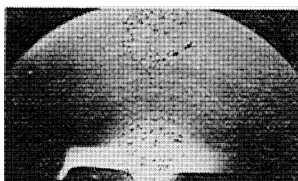


Photo. 10. (MgO).

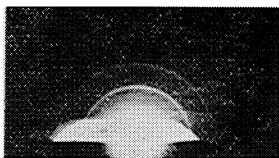
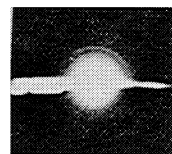
Photo. 15. (KHCO_3).

Photo. 6.

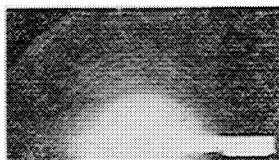
Photo. 11.
(Be-Oberfläche)
auf 300°C .

Photo. 16. (NaOH).



Photo. 7. (Mg, MgO)

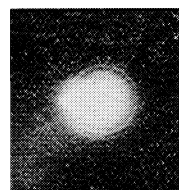
Photo. 12.
(Be-Oberfläche)
auf 500°C .Photo. 17.
(Li_2O , LiOH).

Photo. 8.



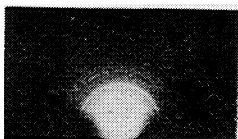
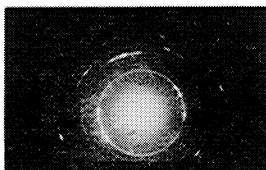
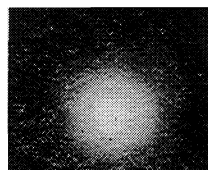
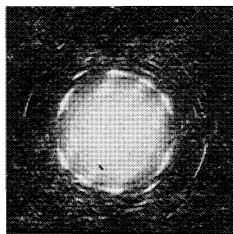
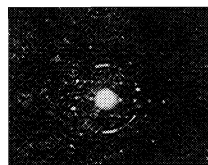
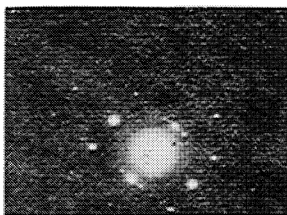
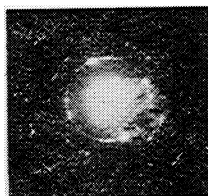
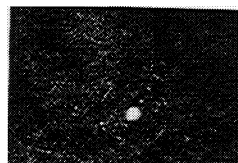
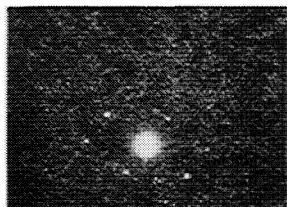
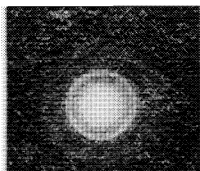
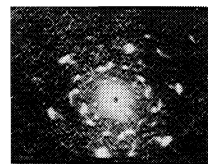
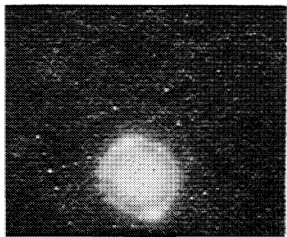
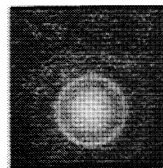
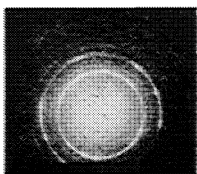
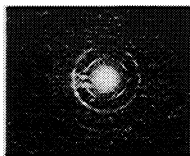
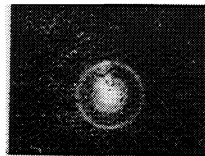
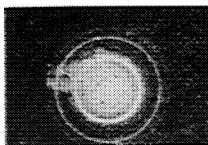
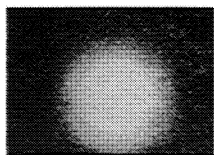
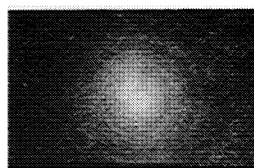
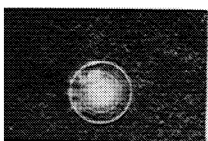
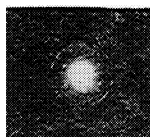
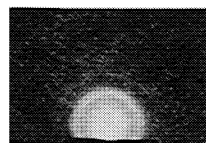
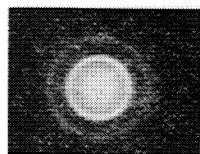
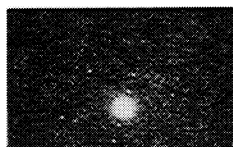
Photo. 18. $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$.Photo. 19.
(Platindrahtnetz).Photo. 22. (NaOH) .Photo. 27. (ZnCl_2) .Photo. 23. (NaOH) .Photo. 28. (ZnCl_2) .Photo 20. (KHCO_3) .Photo. 24. (NaOH) .Photo. 28. (ZnCl_2) .Photo. 20. (KHCO_3) .Photo. 25. (ZnCl_2) .Photo. 29. (ZnCl_2) .Photo. 21. (KHCO_3) .Photo. 26. (ZnCl_2) .Photo. 30. (ZnBr_2) .Photo. 22. (NaOH) .Photo. 27. (ZnCl_2) .Photo. 30. (ZnBr_2) .

Photo. 31. (ZnBr_2).Photo. 35. ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).Photo. 41. (NiCl_2).Photo. 31. (ZnBr_2).Photo. 36.
($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).Photo. 42. (NiJ_2).Photo. 32. (ZnJ_2).Photo. 37. ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Bengungsbild aus dem
Korrosions produkt des
Mg durch Salzsäure.

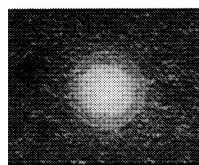
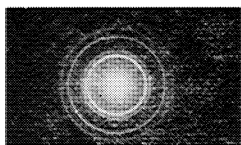
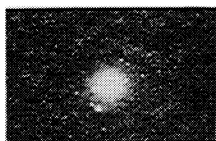
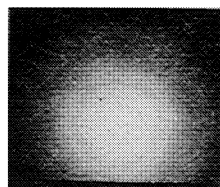
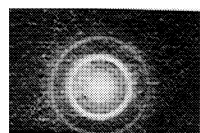
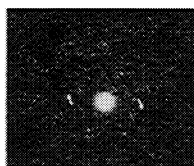
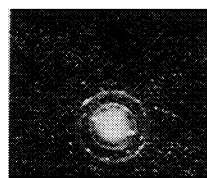
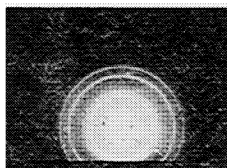
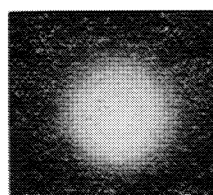
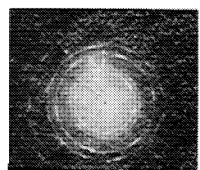
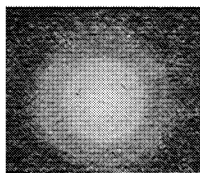
Photo. 33. (ZnJ_2).Photo. 38. ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).Photo. 43. ($\text{Be} + \text{HF}$).Photo. 33. (ZnJ_2).Photo 39. ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).Photo. 44. ($\text{Be} + \text{HCl}$).Photo. 33. (ZnJ_2).Photo. 39. ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).Photo. 45. ($\text{Be} + \text{HBr}$).Photo. 34. (ZnJ_2).Photo. 40. (NiCl_2).

Photo. 46. (Be+HJ).

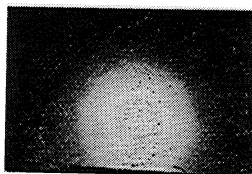
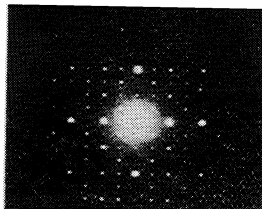
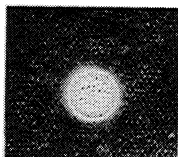
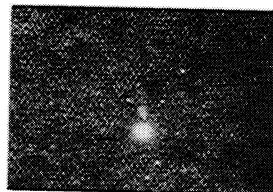
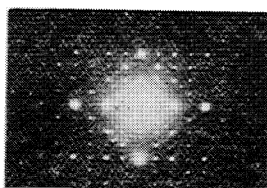
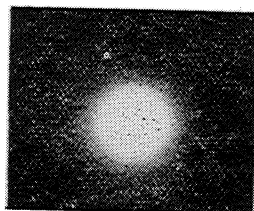
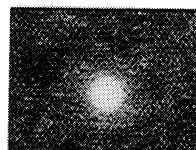
Photo. 51. (CaCl₂·2H₂O).Photo. 55. (CaBr₂).Photo. 47. (Be+HNO₃).Photo. 55. (CaBr₂).Photo. 52. (CaCl₂·2H₂O).Photo. 48. (Be+H₂SO₄).Photo. 56. (CaJ₂).Photo. 53. (CaBr₂).

Photo. 57.

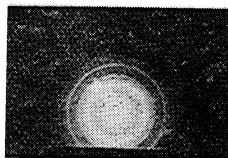
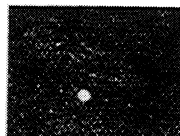
[MgO, Mg(OH)₂].Photo. 49. (MgJ₂).Photo. 54. (CaBr₂).

Photo. 50. (NaCl).

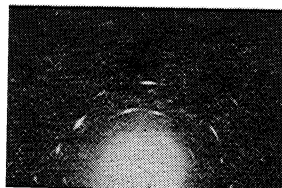


Photo. 58.

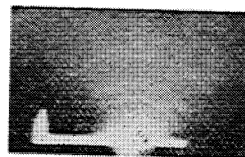
[MgO, Mg(OH)₂].

Photo. 50. (NaCl).

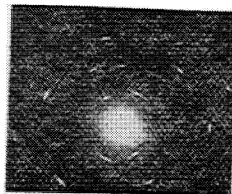
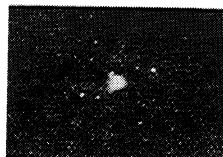
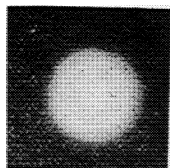
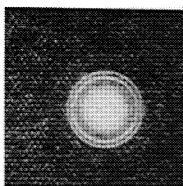
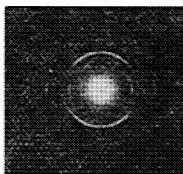
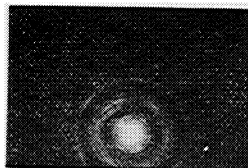
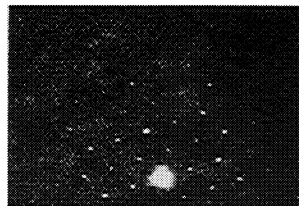
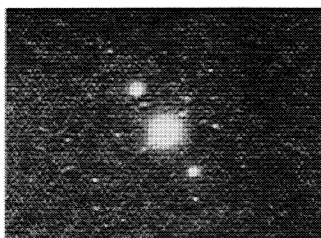
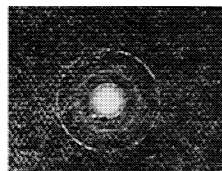
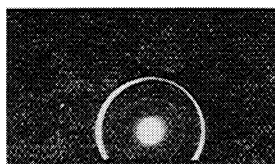
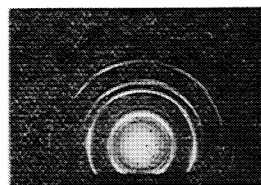
Photo. 55. (CaBr₂).

Photo. 59.

[MgO, Mg(OH)₂].Photo. 55. (CaBr₂).

Photo. 60. $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$.Photo. 61. $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$.Photo. 62. $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$.Photo. 63. (MoO_3) .Photo. 64. (CdCl_2) .Photo. 67. (CdJ_2) .Photo. 65. (CdBr_2) .Photo. 68. (CdCl_2) .Photo. 66. (CdBr_2) .Photo. 69. (CdBr_2) .

4-Phenyl-quinol and its Intramolecular Rearrangements.

By Yasuo ABE.

(Received December 7, 1942.)

Although simple *p*-alkylated tertiary quinols (VIII) had been widely investigated by Bamberger and his collaborators, *p*-arylated ones are yet unknown. To examine the behaviours of these quinols, the present author has now prepared 4-phenyl-quinole or diphenyl-quinol (III), the simplest of this type, through a modified Bamberger's reaction from 4-diphenyl-hydroxylamine⁽¹⁾ (I).

The new quinol thus obtained showed many characteristic reactions as *p*-alkylated ones. For example, on heating with alkali it became red, which was so-called quinol reaction, and when reduced by zinc dust and ammonium chloride it gave *p*-hydroxydiphenyl (IV), furthermore by the action of phenylhydrazine 4-benzene-azodiphenyl⁽²⁾ (V) was produced in place of phenylhydrazone. The absorption curve closely resembled those of dimethyl quinol⁽³⁾.

However by a mild acetylation 4-phenyl-quinol gave a monoacetate (VI), when refluxed with acetic anhydride and sodium acetate it gave rise to a diacetate which melted at 92° (Diacetate A). It is evident that an intramolecular rearrangement took place under vigorous acetylation as in the case of dibromo-tetralin-quinol⁽⁴⁾, on the contrary the 4-methyl-quinol gave its monoacetate under the same conditions. The course of the reaction is dependent upon the conditions, for using concentrated sulphuric acid in place of sodium acetate another diacetate which melted at 73° was formed (Diacetate B).

According to Bamberger⁽⁵⁾ *p*-alkylated quinol can rearrange in two directions. When heated with mineral acid or alkali as well as by light, C₄-alkyl migrated to C₃ or C₅ and simultaneously the quinonoid ring recovered his true benzene form, resulting a hydroquinone derivative (IX) (1st type of rearrangement). Another rearrangement was accomplished by alcoholic sulphuric acid, in which quinol hydroxyl group rearranged to its *o*-position under etherification, so as to give a resorcinol derivative (VII) (2nd type of rearrangement).

From these known facts it was supposed that two diacetates obtained from 4-phenyl-quinol might be either 2-phenyl-hydroquinone-diacetate or 4-phenyl-resorcinol-diacetate.

Actually it was the case for 1st type; diacetate B was found to be 4-phenyl-hydroquinone-diacetate (XIII). On the other hand the diacetate

(1) Gilman and Kirby, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**(1926), 2192.

(2) Griess, *Ber.*, **9**(1876), 132.

(3) Ruzicka, Choen, Furter and van der Sluys-Veer, *Helv. Chim. Acta*, **21**(1938), 1737.

(4) Miki, *J. Pharm. Soc. Japan*, Japanese Text, **61**(1941), 272.

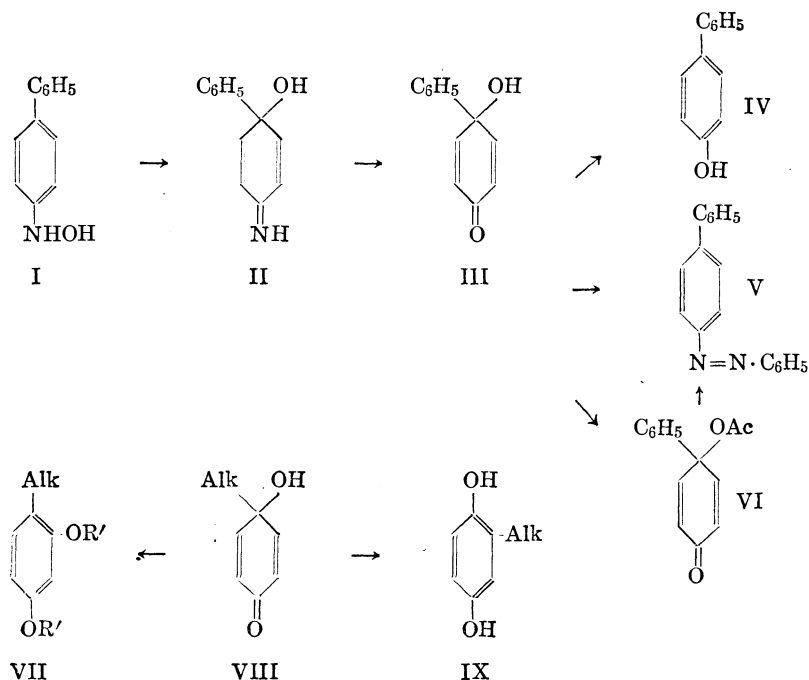
(5) Bamberger, *Ber.*, **33**(1900), 3618.

A was not 4-phenyl-resorcinol-diacetate, but was identified as 4-phenyl-catechol-diacetate (X), whose melting points reported by Norris et al.⁽⁶⁾ and by American patent⁽⁷⁾ were both incorrect.

Thus a new type of rearrangement proved that the quinol hydroxyl group migrate to its *m*-positions (C_2 or C_6).

Besides these two acetylating rearrangements 1st type of rearrangement reported by Bamberger is also possible for this quinol, but even in milder conditions than by *p*-alkylated ones. Namely in a dilute acid 4-phenyl-quinol rearranged so easily to 2-phenyl-hydroquinone⁽⁸⁾ (XV) already at room temperature, as it was unable to prepare pure quinol by the usual method, unless a continuous extraction method was applied. In the latter the quinol was separated from the acidic medium as quickly as it was produced by hydrolysis of 4-phenyl-iminoquinol in sulphuric acid or phosphoric acid. The alkaline rearrangement could occur when boiled with alcohol in the presence of weak alkali such as sodium-carbonate or acetate, and Borsche's quinhydrone⁽⁸⁾ (XVI) was obtained, which was autoxidized product of 2-phenyl-hydroquinone (XV).

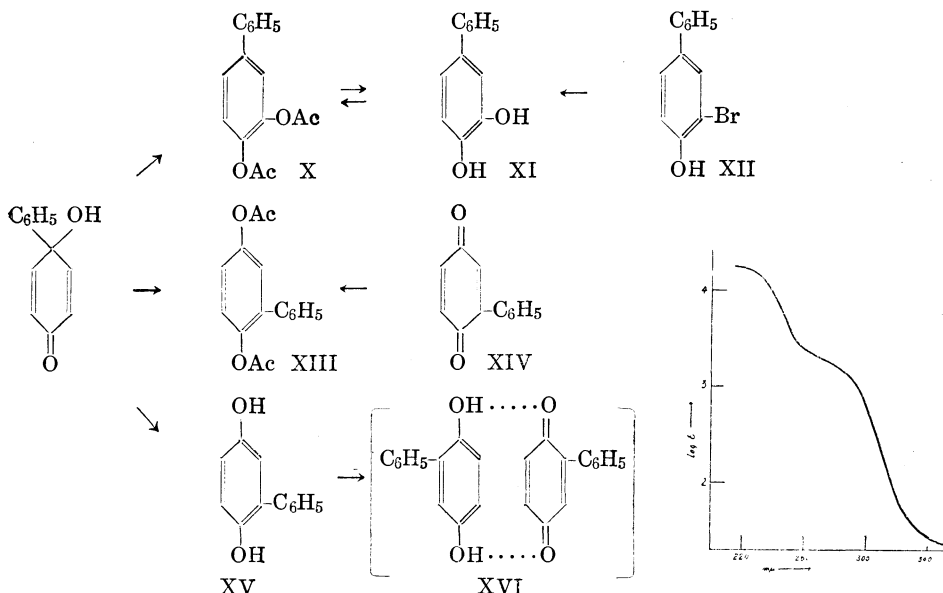
The following diagram shows how the present experiments proceeded:—



(6) Norris, Macintire and Corse, *Am. Chem. J.*, **29**(1903), 125.

(7) Squibb and Sons, U. S. P. 1952755; *Chem. Zentr.*, **1934**, II, 1846.

(8) Borsche, *Ann.*, **312**(1900), 221.



The mechanism of these intramolecular rearrangements will be cleared in further investigation.

Experimental.

4-Phenyl-quinol. An ethereal solution of *p*-diphenyl-hydroxylamine⁽¹⁾, newly prepared from *p*-nitro-diphenyl (20 g.), was added to 10% sulphuric acid (900 c.c.) with stirring, and from the obtained *p*-diphenyl-hydroxylamine sulphate suspension ether layer was removed. No change took place at room temperature, but when warmed, a part of the white sulphate dissolved in solution and the other changed into yellow insoluble substance, while all of ether contained in acid was distilled off. After being kept for 20 minutes at 40°, cooled, and the acidic solution, removed from the residue, was extracted continuously with ether at 35° as long as 40 hours. The ether extract was washed with water, dried, and evaporated. Recrystallization of the residue from benzene gave colourless prisms (1.67 g.), m.p. 104°. When phosphoric acid was used in place of sulphuric acid yield was 0.61 g. This compound has sweet taste, and reduced Fehling's solution not in cold, but on heating. The alkaline solution gave red colour by heating. The crystals gradually changed to blue black on long exposure in light. Found: C 77.52; H 5.47. Calculated for $C_{12}H_{10}O_2$: C 77.39; H 5.42%. Absorption spectrum: max. at 220 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.23$), inflexion at 280 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3.20$).

Monoacetate. Prepared through heating the foregoing quinol (0.25 g.) with acetic anhydride (1.5 c.c.) and anhydrous sodium acetate (0.125 g.) on a water-bath for an hour. Colourless prism, m.p. 109° from ligroin. It became pink by exposure to light. Found: C 73.66; H 5.10. Calculated for $C_{14}H_{12}O_3$: C 73.65; H 5.30%.

The Mild Reduction. The 4-phenyl-quinol (80 mg.) was refluxed with zinc powder (0.3 g.) in a mixture of ammonium chloride (0.06 g.), alcohol (5 g.) and water (3 c.c.) for 20 minutes. On treating the reaction products, colourless crystals, m.p. 163.5° were obtained. No depression was observed in the mixed melting point test with authentic sample of *p*-hydroxydiphenyl.

The Action of Phenylhydrazine. When phenylhydrazine acetate was added to an alcoholic solution of 4-phenyl-quinole, yellow precipitates were separated instantly,

which soon changed to orange red. After boiling for half an hour, cooled, and filtered. The precipitates were recrystallized from alcohol in orange leaflets, m.p. 154°. Found: C 83.50; H 5.69; N 10.89. Calculated for $C_{18}H_{14}N_2$: C 83.68; H 5.47; N 10.85%. This was obtained from 4-phenyl-quinol monoacetate in the same procedure.

Acetylating Rearrangements. *Formation of Diacetate A.* 4-Phenyl-quinol (0.5 g.) was acetylated by boiling with anhydrous sodium acetate (0.5 g.) in acetic anhydride (3 c.c.) for 3 hours. The reaction mixture was treated as usual and colourless prisms (494 mg.) were formed from benzene-ligroin, m.p. 92°. Found: C 71.30; H 5.20. Calculated for $C_{16}H_{14}O_4$: C 71.08; H 5.22%.

Formation of Diacetate B. 4-Phenyl-quinol (0.1 g.) was suspended in acetic anhydride (1 c.c.) and to which a drop of conc. sulphuric acid was added. After heating on a boiling water-bath for an hour, colourless parallelepiped crystals, m.p. 73° were obtained from ligroin by the usual method.

Diol A (Saponification of Diacetate A). The foregoing diacetate A (0.15 g.) was saponified through boiling with methyl alcoholic potassium carbonate for 4 hours. M.p. 141° from benzene. This crystals gave bluish green colouration with calcium chlorate. The compound also showed a light green colour with ferric chloride, which changed to a reddish-brown on standing, and which was changed to a deep violet on the addition of sodium carbonate. Found: C 77.56; H 5.26. Calculated for $C_{12}H_{10}O_2$: C 77.39; H 5.42%.

2-Phenyl-hydroquinone Diacetate. To a mixture of stannous chloride (0.4 g.), conc. hydrochloric acid (1.6 c.c.), and water (4 c.c.) an alcoholic solution of phenylbenzoquinone⁽⁸⁾ (0.276 g.) was added, heated on water-bath for an hour, cooled, and extracted with ether. On concentrating the ether extract there was obtained a yellow oil, which was immediately acetylated by the usual method. Colourless parallelepiped crystals, m.p. 73° were separated from ligroin. The compound showed no depression of melting point when admixed with the above diacetate B. Found: C 71.35; H 5.17. Calculated for $C_{16}H_{14}O_4$: C 71.08; H 5.22%.

4-Cyclohexylresorcinol-dimethyl Ether. 4-Cyclohexylresorcinol⁽⁹⁾ (9.5 g.) was methylated with methyl iodide (42.6 g.) in the presence of anhydrous potassium carbonate (27.6 g.) in acetone (60 c.c.) at 57°. Light yellow viscous oil, b.p. 110–121° (0.2 mm.), yield 8.4 g. Found: C 76.11; H 9.06. Calculated for $C_{14}H_{20}O_2$: C 76.31; H 9.16%.

4-Phenyl-resorcinol-dimethyl Ether. The foregoing cyclohexylresorcinol dimethyl ether (5.06 g.) was dehydrogenated by heating with sulphur (2.2 g.) at 300° for 2 hours. Colourless oil, b.p. 135–136° (0.15 mm.). Yield 1.3 g. Found: C 77.90; H 6.26. Calculated for $C_{14}H_{14}O_2$: C 78.46; H 6.59%.

4-Phenyl-resorcinol. Prepared from the above dimethyl ether (1 g.) through refluxing with hydroiodic acid (6 c.c.) and acetic acid (3 c.c.) for 3 hours. The product was distilled in vacuum. Repeated crystallizations from tetrachlormethane, water and benzene gave colourless crystals, m.p. 145°⁽⁹⁾. The compound gave violet colour with calcium chlorate, which changed to yellow. Found: C 77.27; H 5.38. Calculated for $C_{12}H_{10}O_2$: C 77.39; H 5.42%.

4-Phenyl-catechol. 3-Brom-4-hydroxydiphenyl⁽¹⁰⁾ (7.8 g.) was dissolved in caustic soda (sodium hydroxide 5 g. in water 80 c.c.) and was heated with cuprous oxide (0.8 g.) in autoclave at 200–240° (20–40 kg./cm.²) for 2 hours. After cooling, the

(9) Suter and Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**(1939), 167.

(10) Bell and Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1927**, 1132.

reaction mixture was made acidic with sulphuric acid, and extracted with ether. The ethereal extract was washed successively with water, 5% sodium bicarbonate, and again with water, dried, and evaporated. Oily residue was distilled in vacuo, and the distillate was recrystallized from benzene in colourless crystals, m.p. 141°. This compound showed the same colour reaction both with ferric chloride and calcium chlorate as above diol A, and no depression of the melting point was observed in admixture with the latter. Found: C 77.46; H 5.34. Calculated for $C_{12}H_{10}O_2$: C 77.39; H 5.42%.

Diacetate. Prepared from 4-phenyl-catechol and acetic anhydride in pyridine. Recrystallization from benzene-ligroin gave colourless prisms, m.p. 92°, alone and in admixture with the diacetate A.

Rearrangements in the Presence of Weak Alkali. 4-phenyl-quinol (0.1 g.) was boiled with sodium carbonate (0.4 g.), methyl alcohol (6 c.c.) and water (1.6 c.c.) for 3 hours. After cooling, diluted with water (30 c.c.) and extracted with ether. On concentrating the ether extract blue black crystals, m.p. 175° were formed. Upon recrystallization from acetic acid, the substance was identified as Borsche's quinhydrone⁽⁸⁾, consisted of phenyl-benzoquinone and phenyl-hydroquinone by its failure in depressing the melting point of an authentic sample.

The same quinhydrone was obtained by a similar treatment after refluxing the 4-phenyl-quinol (0.1 g.) with anhydrous sodium acetate (0.1 g.) in absolute alcohol (3 c.c.) for 3 hours. Found: C 77.45; H 5.21. Calculated for $C_{24}H_{18}O_4$: C 77.82; H 4.90%.

The author wishes to express his hearty thanks to Prof. Y. Asahina for his kind guidance and encouragement throughout this work.

*The Scientific Laboratory of Ch. Takeda &
Co., Ltd., Osaka.*

Studies on Synthetic Fibers (I)⁽¹⁾. Decomposition and Synthesis of "Nylon".

By Kôhei HOSINO.

(Received December 20, 1942.)

Introduction. Synthetic linear polymers suitable for synthetic fibers are divided into two classes⁽²⁾:

(1) A-polymers (Addition polymers), produced by recurring addition of unsaturated monomers. (a) polystyrene, (b) polymethyl methacrylate, (c) polyvinyl alcohol, (d) polyvinyl acetal, (e) chlorinated polyvinyl chloride, (f) copolymer of vinyl chloride and vinyl acetate, (g) polyvinylidene chloride, etc. To this class belong the following synthetic fibers, (a) Styrolflex, (e) Gôsei-1 (Kyoto Imperial University, Japan), Kanebian (Kanegahuti Boseki K.K.), (e) Pe-Ce-Faser (I.G., Germany), (f) Vinyon (Carbide and Carbon Chemicals Corp., U.S.A.), (g) Saran (Dow Chemicals Co., U.S.A.).

(1) *J. Chem. Soc. Japan*, **61**(1940), 475; **63**(1942), 15.

(2) Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**(1929), 2540.

(2) C-polymers (Condensation polymers), produced by recurring condensation of bifunctional compounds. Cellulose and silk fall in this class as are shown in Table 1.⁽³⁾

Table 1.

I		Cellulose (polyacetal from glucose)
II	-NH-R-CO-NH-R'-CO-NH-R-CO-NH-R'-CO-	Silk (polyamide)
III	-O-R-CO-O-R-CO-O-R-CO-O-R-CO-	Polyester (from ω -hydroxy acid)
IV	-O-R-O-CO-R'-CO-O-R-O-CO-R'-CO-	Polyester (from dibasic acid and glycol)
V	-O-CO-R-CO-O-CO-R-CO-O-CO-R-CO-O-	Polyanhydride (from dibasic acid)
VI	O-R-CO-NH-R'-CO-NH-R'-CO-O-R-CO-	Mixed polyester-polyamide
VII	-NH-R-CO-NH-R-CO-NH-R-CO-NH-	Polyamide (from ω -amino-acid)
VIII	-CO-R-CO-NH-R'-NH-CO-R-CO-NH-R'-NH-	Polyamide (from ω , ω' -diamine and dibasic acid)

These polymers were studied by Carothers since 1928, and the artificial fiber made of superpolyamide (VIII) has grown up to an industrial product under the trade name of "Nylon."⁽⁴⁾

Decomposition of "Nylon". The sample manufactured by du Pont Company was received in January 1939. Its properties are shown in Table 2.

Table 2.

Young's modulus: 280 kg./mm².

Elastic recovery (15% stretch held for one minute, recovery during one minute after release): 7.8% for "Nylon," 2.1% for viscose rayon, 3.3% for acetate rayon, 3.8% for silk.

Melting point in sealed capillary tube: 254° (cor.)

Cor. denier	No. of Filament	Fil. den.	Twist/m.	Tenacity (g./d.)	Wet tenacity (g./d.)	Elongation (%)
44.80	15	2.99	880	5.14	4.67	15.3

Hydrolysis. "Nylon" has great resistance against alkali, but is hydrolyzed with little difficulty by acid. The sample was washed with ether, dissolved in concentrated hydrochloric acid and treated as is shown in Table 3.

Thus "Nylon" yields hexamethylene diamine hydrochloride and adipic acid upon hydrolysis with hydrochloric acid, so it is proved to be polyhexamethylene adipamide. According to the study on X-ray diffraction pattern of "Nylon", its identity period along the fiber axis is 17.0 Å. and number of atoms in its structural unit is 14.⁽⁵⁾ Found: C, 63.43; H, 9.85;

(3) Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**(1932), 1579.

(4) A.P. 2130948.

(5) Sakurada, *Jinken kai*, **7**(1939), 143.

N, 12.52⁽⁶⁾; N, 12.1 (Kjeldahl method); moisture, 3.31. Calculated for $C_{12}H_{22}O_2N_2$: C, 63.06, H, 9.80, N, 12.38%. *Molecular Weight*. Approximate molecular weight is determined by viscosity measurement of *m*-cresol solution of "Nylon" at 20°C. Concentration $c=0.4090$ g./100 c.c. solution, relative viscosity, $\eta_r=1.409$, $\ln\eta_r/c=0.84$. The viscosity of *m*-cresol solution is expressed by the Fickentscher's equation:

$$\frac{\log \eta_r}{c} = \frac{75K^2}{1+1.5Kc} + K.$$

From this equation,

$$K = 64.3 \cdot 10^{-3}$$

Calculating the limit value $c \rightarrow 0$,

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = 0.87$$

Using the Staudinger's formula,

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = K_{\text{äqu.}} \cdot n,$$

where $K_{\text{äqu.}}$ is a constant, $K_{\text{äqu.}}=1.10^{-4(6)}$ and n is the number of chain atoms in one molecule.

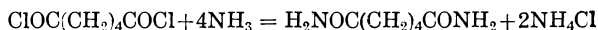
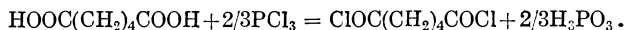
If CONH group in a linear molecule is assumed to be equivalent to $(CH_2)_2$ in respect of the contribution to the viscosity of solution,

$$n = 870.$$

As the structural unit is $NH(CH_2)_6NH \cdot CO(CH_2)_4CO$, the primary molecular weight $m=226$. Therefore, average degree of polymerisation $P=870/14=62$. Average molecular weight $M=mP=14000$.

Synthesis of "Nylon". (1) *Adipic acid*. 4 kg. of nitric acid (sp. gr. 1.375) with or without catalyst are warmed to 55–60° in a 5l. stainless steel beaker, and then 1 kg. of technical cyclohexanol (b.p. 160–162°) is added dropwise with mechanical stirring. Yield: without catalyst 73.5%, with 0.2% of ammonium metavanadate⁽⁷⁾ 77.3%, m.p. 150–152°.

(2) *Hexamethylene diamine* (a) Adipamide

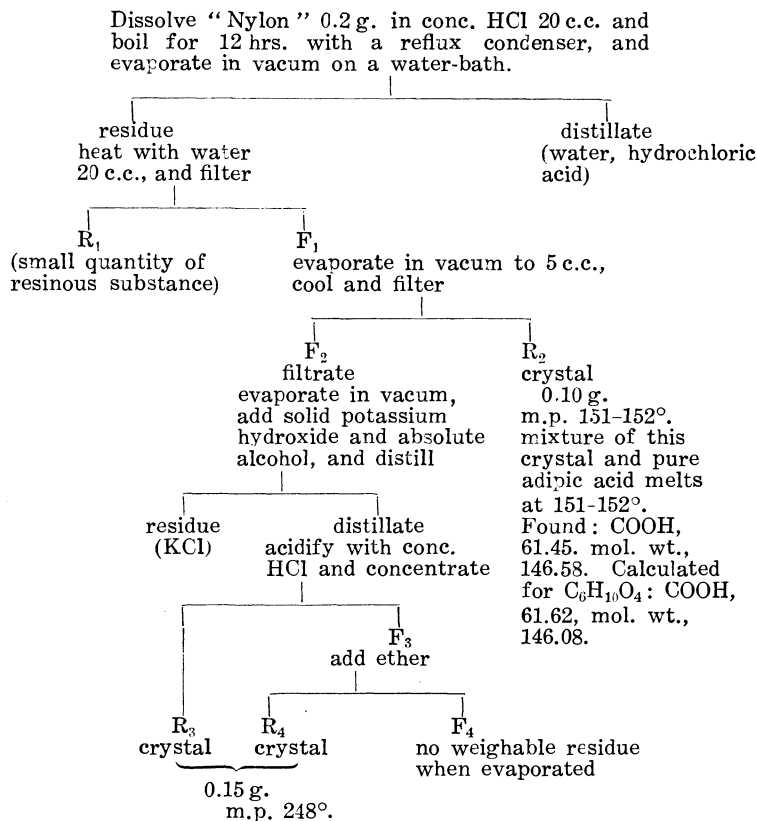


160 g. of phosphorus trichloride (1.16 mol.) is added to 170 g. of adipic acid, then is warmed at 45–50° for 3 hours, and when cooled the upper

(6) Staudinger, *Melliand Textilber.*, **20**(1939), 631.

(7) "Organic Syntheses" Coll. Vol. 20.

Table 3.



Both R₃ and R₄ are hexamethylene diamine hydrochloride.

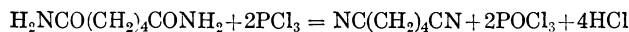
Picrate (recrystallized from methanol): m.p. 204-205°.

Diacetyl derivative (recrystallized from benzene): needles, m.p. 125.5-126.0°.

Found: N, 13.90; 14.12. Calculated for C₁₀H₂₆O₂N₂: N, 13.99%.

layer is added dropwise in 30% ammonia at 15-25°. The precipitate is recrystallized from water. Yield: 68%, m.p. 220°.

(b) Adiponitrile. (i) Adipamide is dehydrated by phosphorus pentachloride in a similar way as in the case of malonitrile⁽⁸⁾.



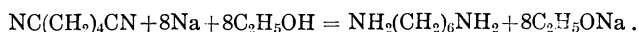
Yield, 70%, b.p. 145-148°/12 mm. (ii) Or according to Lazier⁽⁹⁾, this compound is manufactured by passing the mixed vapour of adipic acid and ammonia over heated silica gel packed in a glass tube. The best yield was obtained at 380° when 100 g. of adipic acid is passed over 45 g. of silica gel during 4 hours accompanied by a flow of ammonia with a

(8) "Organic Syntheses," 10, 66.

(9) B.P. 494236; A.P. 2144340.

rate of 610 c.c. per minute. Yield, 78%, b.p. 130–133/2 mm., d_4^{25} 0.96092, n_D^{24} 1.438, molecular refraction; observed, 30.0, calculated, 29.9.

(c) Hexamethylene diamine. (i) One and half liters of absolute ethyl alcohol saturated with ammonia and 54 g. (0.5 mol) of adiponitrile are placed in the flask and then 230 g. (10 atoms) of sodium is added in one lot. After all sodium is dissolved, the mixture is acidified with conc. hydrochloric acid and insoluble salts (sodium chloride and ammonium chloride) are filtered.

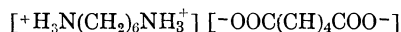


The hexamethylene diamine hydrochloride (m.p. 248–250°) obtained by evaporation of the filtrate is mixed with solid potassium hydroxide and the free diamine is distilled. Yield 50%, b.p. 195–200°; m.p. 38–40°.

(ii) Catalytic reduction⁽¹⁰⁾. One hundred g. of adiponitrile, 100 g. of liquid ammonia, and 10 g. of nickel on kieselguhr catalyst⁽¹¹⁾ are sealed in a shaking autoclave. Hydrogen is forced into the autoclave until the total pressure reaches 120 kg./cm.² while the temperature is maintained at 120° for 6 hours. The main product of the reaction, hexamethylene diamine, b.p. 90–92°/14 mm., 194–195°, m.p. 39–40°, is 81 g. in yield (78% of the theoretical).

Small quantity of hexamethylene imine, b.p. 136–138°, is also obtained as a by-product. If the nickel catalyst is substituted by cobalt-on-kieselguhr catalyst, 100 g. of the pure di-nitrile is completely hydrogenated in about 4 hours and yields 102 g. of hexamethylene diamine.

(3) *Hexamethylene diammonium adipate* ("Nylon" salt)



This salt was prepared by mixing hexamethylene diamine and adipic acid in alcoholic solution⁽³⁾. It melted at 194–195°⁽¹²⁾, yield of the twice recrystallized salt: 63%. Found: N, 10.65; 10.47. Calculated for $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$: N, 10.68%.

(4) *Polymerisation*. (i) Polymerisation in solution. A mixture of hexamethylene diammonium adipate and p-xyleneol—thymol (1:1) was placed in a glass vessel fitted with a reflux air condenser. The mixture was heated for 6–12 hours in a stream of nitrogen (washed by Franzen's solution) or carbon dioxide or hydrogen (dried over phosphorus pentoxide) in a salt-bath consisting of a mixture of potassium nitrate and sodium nitrate in mol ratio. Syringic acid (4-hydroxy-3, 4-dimethoxybenzoic acid)⁽¹³⁾, antioxidant, was synthesized by heating 3,4,5-trimethoxybenzoic acid⁽¹⁴⁾, which is obtained from gallic acid and dimethyl sulphate, with 48% hydrobromic acid. M.p. 197–203°. On heating the water formed in the reaction was removed as distillate. After 6–12 hours heating, the

(10) B.P. 490922. Howk, A.P. 2166152; Signaigo, A.P. 2166183.

(11) Adkins, "Reactions of Hydrogen," 19, Wisconsin (1937).

(12) According to Carothers' description, m.p. 183–184°.

(13) Alimchandani and Meldrum, *J. Chem. Soc.*, 117(1920), 964.

(14) *Ann.*, 340(1905), 220.

entire reaction mass was poured gradually with stirring into a large volume of ethyl alcohol. The polyamide precipitated as a white granular powder and was filtered, washed with alcohol, and dried. It dissolved in phenol or *m*-cresol or formic acid after swelling. Found: N, 12.31, 12.24. Calcd. for $C_{12}H_{22}O_2N_2$: N, 12.38%. M.p. 250–253°. The examples are shown in Table 4. A 20% solution of this polyamide in anhydrous phenol was spread on a glass plate and dried at 80°. The film thus obtained had the tenacity of 2.1 kg./mm.² and the elongation of 6%, and could be dyed very satisfactorily with dyes of acid group, e.g., Silk Blue R, Silk Yellow, Brilliant Scarlet 3R, Wool Violet 4B extra, Silk Green, and dyes used for cellulose acetate rayon, e.g., Celliton Fast Red R, Setacyl Direct Blue, etc.

Table 4.

Polyamide No.	3	4	5	9
"Nylon" salt (g.)	40	80	57	100
<i>p</i> -Xylenol-thymol (g.)	50	80	60	150
Syngic acid (g.)	0.3	2	0	0
Bath-temp. (°C.)	230–250	240	230	240–250
Time (hr.)	6	8	7	12
Intrinsic viscosity, $[\eta]$	0.865	1.069	0.684	1.1593
Number of chain atoms in one molecule, <i>n</i>	865	1070	684	1160
Degree of polymerisation, <i>P</i>	62	71	49	83
Molecular weight, <i>m</i>	14000	16000	11000	18700
Extent of reaction, <i>p</i>	0.9835	0.9856	0.9791	0.9877

Extent of reaction, *p*, was calculated by the following equation,

$$p = 1 - \frac{1}{70[\eta]}$$

where $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$ in *m*-cresol solution at 20°C.

(ii) Polymerisation in a closed vessel in the absence of solvent (Fusion method). A mixture of 135 g. (0.5 mole) of hexamethylene diammonium adipate and 0.7 g. (0.005 mole) of adipic acid (viscosity stabilizer) was placed in a 550 c.c. stainless steel autoclave. Air was removed from the autoclave by evacuation, followed by filling with hydrogen (5 kg./cm.²). The autoclave was heated to 280° in a salt-bath during 1.5 hours. The pressure was then reduced to atmospheric during 0.5 hour and the heating continued for 2 hours. The pressure was then reduced to 10 mm. absolute pressure for 5 minutes. After cooling, the polymer was removed from the autoclave as a white cake. It had an intrinsic viscosity of 1.36 and good fibers were obtained on spinning from melt.

(5) *Spinning*. (a) Wet Process. A 25% solution of polyphexamethylene adipamide in a solvent mixture approximately consisting of 89% phenol and 11% water or in formic acid was spun from a spinneret having 10 oriñces of 0.1 mm. diameter into a coagulating bath of a 4% aqueous sodium hydroxide solution. But this did not give a satisfactory result. A spinning-bath consisting of ether, alcohol, or petroleum ether gave the same result. When the spinning solution was dropped on a water surface,

a transparent film was obtained. Fibers were obtained from this film by stretching ten fold in length (Table 5).

(b) *Dry Process.* A 30% solution of polyhexamethylene adipamide in 95% formic acid was dry spun from an orifice of 0.12 mm. diameter provided at the bottom of a small brass tank (capacity 30 c.c.) in an apparatus used for spinning the cellulose acetate rayon (4 m. in length and 30 cm. in diameter).

The spinning conditions and the properties of obtained fibers are compared with Ex. VII of Carothers' A. P. 2130948 as in Table 6. The cross section of this fiber is a crenellated circle, and approaches to a perfect circle as the fiber cold draws.

Table 5.

Diameter (μ)	Denier (d.)	Tenacity (g./d.)	Elongation (%)
8	0.52	4.8	21.3
24	4.6	1.4	19.3

Table 6.

	Carothers	the author	
Intrinsic viscosity, $[\eta]$	1.48	1.01	
Concentration (%)	29.2	30	
Diameter of orifice (mm.)	0.1	0.12	
Spinning pressure (kg./cm ² .) ..	10	3	
Temp. (°C.)	70	75	
Spinning speed (m./min.)	25	50	
Cold drawing (%)	145	100	400
Denier (d.)	2.25	4.75	3.23
Denier at break (d.)	0.80	—	2.55
Tenacity (g./d.)	1.68	1.48	4.67
Tenacity at break (g./d.)	4.73	—	5.93
Wet tenacity (g./d.)	—	1.30	3.24
Elongation (%)	180	37.2	26.8

Table 7.

Cold drawing (%)	0	100	200
Denier (d.)	26	13.9	6.3
Tenacity (g./d.)	0.94	2.14	2.44(wet: 1.75)
Elongation (%)	371.8	148	55.0(wet:112.8)
Denier at break (d.)	5.5	5.6	4.1(wet: 3.0)
Tenacity at break (g./d.)	4.43	5.30	3.78(wet: 3.73)
Testing machine	K.S. senimeter	K.S. senimeter	Mackenzie

(c) *Melt Process.* Polyhexamethylene adipamide was heated at 270° in a cylindrical brass vessel surrounded by an electrically heated salt-bath (a mixture of potassium nitrate and sodium nitrate in mole ratio) and provided at the bottom with an orifice 0.4 mm. in diameter. The top of the vessel was connected with a tube through which hydrogen is passed under a gauge pressure to 5 kg./cm². The extruded filament was collected

on a motor-driven drum having a peripheral speed of 90 m./min. The cold-drawn fiber was lustrous and silky in appearance with the properties as is shown in Table 7. From this polyamide, monofil suitable for fishline was also spun by using a specially made spinning machine. The melted polyhexamethylene adipamide (intrinsic viscosity 0.946) was extruded through the spinneret orifice (diameter 1 mm.) at the rate of 5 g. per minute. The spinning rate was 30 m. per minute and the drawing rate 100 m. per minute, corresponding to 220% cold drawing. The resultant fiber had a denier of 274.4, a dry tenacity of 4.32 g. per denier, and an elongation of 23.3%. The wet strength of this fiber was 3.96 g. per denier and the wet elongation was 29.6%. The cross section of this fiber obtained by melt spinning is perfectly circular whether the fiber is cold drawn or

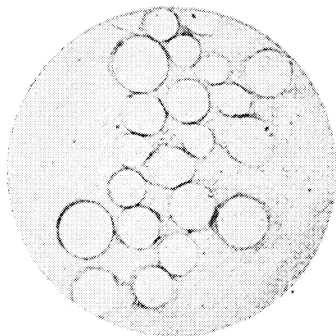


Fig. 1.

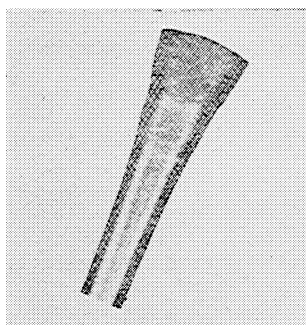


Fig. 2.

not (Fig. 1). The boundary at the junction between the drawn and the undrawn sections of the filament is shown in Fig. 2. Load-elongation curve of this fiber is similar with that of "Nylon".

Summary.

(1) "Nylon" yields hexamethylene diamine hydrochloride and adipic acid upon hydrolysis with hydrochloric acid, so it is proved to be polyhexamethylene adipamide.

(2) Superpolyamide was synthesized from adipic acid and hexamethylene and an excellent synthetic fiber was spun from this polymer.

In conclusion, the author wishes to express his sincere gratitude to Mr. A. Karashima and Dr. T. Ozawa for the permission for the publication and for the encouragement and to Dr. K. Tanemura for kind guidance throughout this work, and the author desires to thank Messrs. S. Sayama, S. Mukoyama, I. Noisiki and K. Aikawa for their valuable assistance in the experimental work.

*Research Department, Tôyô Rayon Kaisha,
Otu, Japan.*

Studies on Synthetic Fibers (II)⁽¹⁾. Polycapramide.

By Kôhei HOSINO and Kisaburo NOISIKI.

(Received December 20, 1942.)

Introduction. On the polymerization process of ϵ -caprolactam, the following patents are presented:

(1) It. P. 373977. Aug. 9, 1939. (I.G.). For producing a polyamide, one mole of ϵ -caprolactam is continuously heated at 180–250° (usually at 225°) with a catalyst, e.g. $\frac{1}{100} - \frac{1}{200}$ mole of ϵ -aminocaproic acid hydrochloride, until polymerization is effected to such an extent that the product can be continuously spun from melt into uniform thread. With catalyst the polymerization is effected in 36–64 hours at 225°, while without catalyst it requires 96–102 hours.

(2) Swed. P. 99037, June 4, 1940. R. M. Joyce and D. M. Ritter (du Pont). ϵ -Caprolactam is heated at 120–150° with 1/50 mole of alkali metal, e.g. Na or Li, per mole of the lactam till all alkali metal brings into reaction and heating is continued at 250° under vacuum.

(3) B.P. 535421.⁽²⁾ April 9, 1941. ϵ -Caprolactam is heated with water at a temperature of 180–300°C. under 200–280 lb. per sq. in. to effect partial polymerization. When most of the monomer has been converted to a low polymer, the water is allowed to distil gradually from the reaction mixture while polymerization continues. The pressure is finally reduced to atmospheric and polymerization is completed by heating in the range of 180–300°.

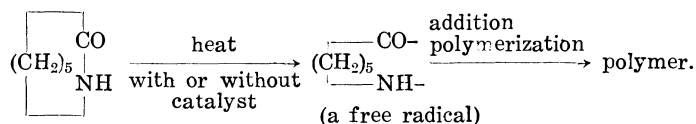
(4) A.P. 2241321.⁽³⁾ May 6, 1941. Paul Schlack. (I.G.). This is identical to (1).

(5) A.P. 2241322.⁽⁴⁾ May 6, 1941. Wm. E. Hanford (du Pont). A process is employed which involves heating ϵ -caprolactam under superatmospheric pressure with water of at least 0.1 mole of water per mole of the cyclic amide and continuing the heating under superatmospheric pressure with retention of water until the cyclic amide has been mostly converted to polyamide.

(6) A.P. 2241323.⁽⁴⁾ May 6, 1941. Crawford H. Greenwalt (du Pont). A process which involves heating to a temperature above the melting point of the cyclic amide and below the temperature at which substantial pyrolysis of the resultant polyamide takes place, and continuing the heating until the polyamide obtained is capable of being spun into oriented fibers.

(7) A.P. 2251519.⁽⁵⁾ Aug. 5, 1941. Robert E. Joyce and David M. Ritter (du Pont). This is identical to (2).

It is conceivable from these patents that the polymerization of ϵ -caprolactam may proceed as in the following manner:



(1) *J. Chem. Soc. Japan*, **62**(1941), 1202.

(2) *J. Text. Inst.*, 1941, A 314.

(3) *Chem. Abst.*, **35**(1941), 5128.

(4) *Chem. Abst.*, **35**(1941), 5129.

(5) *Text. Colorist*, 1941, 550.

But on the mechanism of polymerization and the structure of the polymer no information has been reported, so the present study was attempted and the results obtained were the following.

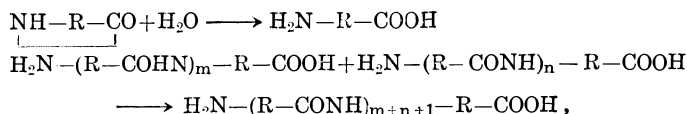
Mechanism of Polymerization. ϵ -Caprolactam does not polymerize by heating at 250–300° at atmospheric pressure to a polymer which has spinnability. When ϵ -aminocaproic acid is heated it is partly converted to the monomeric lactam (about 30%) and partly to polyamide (about 70%). According to Carothers' description⁽⁶⁾, these are not directly convertible. But by heating ϵ -caprolactam under superatmospheric pressure of inert gas, it is converted to linear superpolyamide. This polymerization is effected in a vessel of glass, porcelain, brass, aluminium, stainless steel or iron, and addition of a small quantity of potassium carbonate or magnesium metal or magnesiumoxide or stannouschloride does not give better results in a glass vessel. As ϵ -caprolactam is hygroscopic in moist atmosphere, it is conceivable that a smaller amount of water catalyzes polymerization. This was proved by the following procedure: The freshly distilled ϵ -caprolactam in a dry glass tube equipped in an autoclave from which any moisture remained was removed by heating at 300° was heated continuously for 24 hours at 250–260° under the pressure 20 kg./cm². of hydrogen, but no evidence of polymerization was recognized; the lactam remained unchanged and could be distilled in vacuum. Then the interior of the autoclave was wiped with moist cloth, by the same procedure as before the polyamide of intrinsic viscosity $[\eta]_{20}=1.21$ was obtained. It is evident from this fact that a small quantity of water is indispensable for the effective polymerization of ϵ -caprolactam⁽⁷⁾. What is the rôle of water in this process? The following experiments answer this question. By heating 5 g. of ϵ -caprolactam with 1 c.c. of water at 270° for 7 hours, white waxy mass was obtained and this can be shaved in thin flakes with a knife. Next by heating 5 g. of ϵ -caprolactam with 5 c.c. of water in the same way, the polymer precipitates as white powder when cooled. In both cases the product was insoluble in water or alcohol, m.p. 207–213°. When 2 g. of ϵ -caprolactam dissolved in 10 c.c. of water was heated at 275° for 2 hours under the pressure 70 kg./cm². of hydrogen, a clear solution was obtained after cooling. By evaporating this solution, 2.15 g. of ϵ -aminocaproic acid (Found: N, 10.36. Calculated for C₆H₁₃O₂N: N, 10.68%) was obtained. Therefore it is true that ϵ -caprolactam hydrolyzes in ϵ -aminocaproic acid in the presence of water. In fact, ϵ -caprolactam polymerizes in the presence of ϵ -aminocaproic acid instead of water.

As reaction mechanism, the following two cases are conceivable.

(i) ϵ -Caprolactam first reacts with water forming ϵ -aminocaproic acid, then this polymerizes to polyamide by the process of condensation polymerization.

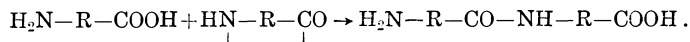
(6) Carothers and Berchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**(1930), 5289; van Natta, Hill and Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**(1934), 455.

(7) Oda and Mokudai obtained similar results from a different experiment. *Bull. Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), **20**(1941), 1046.

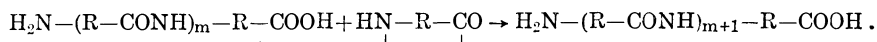


where $\text{R} = (\text{CH}_2)_5$, $m, n = 0, 1, 2, 3, \dots$

(ii) ϵ -Aminocaproic acid which is produced by the interaction of ϵ -caprolactam and a small quantity of water reacts with ϵ -caprolactam,



The amino-acid dimer reacts with the lactam forming amino-acid trimer, and so on,



If the reaction between two polymers may be neglected and the number of amino-acid molecule is constant, the molecular distribution is represented by Poisson's distribution formula. Denoting the number-average or weight-average degree of polymerization as $P_{n,1}$ or $P_{w,1}$ in the case (i) and as $P_{n,2}$ or $P_{w,2}$ in the case (ii), and assuming that the Flory's theory⁽⁸⁾ is applicable, the following relations are obtained.

$$P_{w,1} = P_{n,1} \left(2 - \frac{1}{P_{n,1}} \right)$$

$$P_{w,2} = P_{n,2} + 1 - \frac{1}{P_{n,2}}$$

When the intrinsic viscosity of the polyamide synthesized by the mechanism (i) is equal to that of the polyamide synthesized by the mechanism (ii),

$$P_{w,1} = P_{w,2}; \quad P_{n,1} = \frac{P_{n,2}}{2} + 1 - \frac{1}{2P_{n,2}}$$

When $P_{n,1}$ and $P_{n,2}$ are sufficiently large,

$$P_{n,1} \doteq \frac{P_{n,2}}{2}$$

While the breaking strength F of a fiber is represented by the following formula⁽⁹⁾, which is derivable from Kanamaru-Hata's theory⁽¹⁰⁾ under some assumption,

$$F = a - \frac{b}{P_n}, \quad \text{where } a \text{ and } b \text{ are constants.}$$

(8) Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**(1940), 1561; **58**(1936), 1877.

(9) Hosino and Aikawa, *J. Chem. Soc. Japan*, **63**(1942), 1187.

(10) Kanamaru and Hata, *Science (Japan)*, **11**(1941), 458.

But the strength of the fiber spun from condensation polymer derived from ϵ -aminocaproic acid is equal to that of the fiber spun from ϵ -caprolactam polymer, when the intrinsic viscosity of both polymer is equal. Therefore, the reaction mechanism (ii) excluding the reaction between two polymers is improbable. Either the reaction mechanism (i) or the reaction mechanism (ii) including the amide group exchange process is probable.

Structure of the Polymer. The structure of ϵ -caprolactam polymer molecule excluding end groups may be concluded to be identical to that of condensation polymer of ϵ -aminocaproic acid, i.e. polycapramide, on the basis of the following evidences.

(1) The product by hydrolysis of the ϵ -caprolactam polymer is ϵ -aminocaproic acid. 5.00 g. of the ϵ -caprolactam polymer are decomposed by means of 100 c.c. of 5N. H_2SO_4 on a water-bath, and SO_4^{--} ion are removed by means of 65 g. of barium carbonate, and by evaporating the filtrate, 5.53 g. of crystals (m.p. $193-195^\circ$) are obtained, this corresponds to 97% yield of the theoretical amount. Recrystallized from 85% alcohol, m.p. $200-202^\circ$ (benzoyl derivative, m.p. $79-80^\circ$). ϵ -Aminocaproic acid, which is obtained by hydrolysing of ϵ -caprolactam, m.p. $202-203^\circ$. Mixture of the both substances are of m.p. $201-202^\circ$ (benzoyl derivative, m.p. $78-80^\circ$).

(2) Fiber period of extended fiber is 8.84 Å. The X-ray diagram

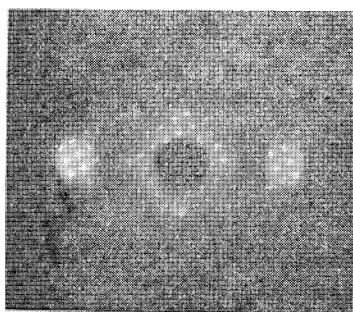
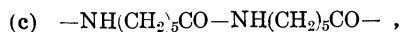
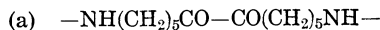


Fig. 1.

of fully extended cold drawn fiber is shown in Fig. 1. In equator there are shown two intensive spots, corresponding to the plane distance 4.32 Å. and 3.76 Å. respectively. The fiber period along the fiber axis is 8.84 Å. on the basis of the layer line distance. If it is assumed that C-N or C-C distance along the paraffine chain axis is 1.27 Å., the number of chain atoms in the structural unit $= 8.84/1.27 = 6.97 \approx 7$, this result corresponds to the structure of $[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]$. Therefore, among the conceivable structures of the polymer,



(a) and (b) and the mixture of two or three of (a) (b) (c) must be excluded as its structure.

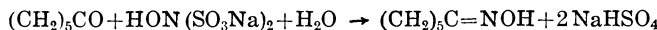
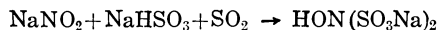
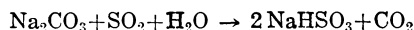
(3) The melting points of ϵ -caprolactam polymer, ϵ -aminocaproic acid polymer and copolymer of the lactam-amino acid mixture in molar ratio are identical, $209-212^\circ$.

(4) Analysis. Found; N, 12.21. Calculated for $[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]$, N, 12.38%.

Experimental.

(1) *Cyclohexanoneoxime*. (i) Hydroxylamine hydrochloride method. Cyclohexanone used was of 85% grade. By Bousquet's method⁽¹¹⁾, yield: 83%.

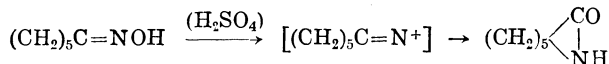
(ii) Hydroxylamine disulphonate method.



By Marvel and Eck's method⁽¹²⁾, using 0.01–0.02% of sodium cetyl sulphate as emulsifier of cyclohexanone in water instead of alcohol as solvent, the yield of recrystallized oxime was 64.5% of the calculated amount. We also found that hydroxylamine disulphonate hydrolyzes to hydroxylamine sulphate in 30 minutes at 75°, and this hydrolysate can be used with good results for obtaining oxime; yield: 74.6% of the theoretical amount.

(iii) When hydroxylamine and iso-mono-sulphoxylamine were used, which were obtained by means of electrolytic reduction of nitric acid, the yield of oxime was about 50% with current efficiency of 60%.

(2) ϵ -Caprolactam (2-Ketohexamethyleneimine, *Cyclohexanoreisoxime*).



ϵ -Caprolactam was synthesized by Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime. By Marvel and Eck's method⁽¹³⁾, it yields 79% of the theoretical. Using the method, which consists in adding the powder of oxime into heated concentrated sulphuric acid⁽¹⁴⁾, several factors were examined. The mole ratio of sulphuric acid to oxime is sufficient, when this ratio exceeds 2.5. As to the relation between concentration of sulphuric acid and the yield of lactam, 95% H_2SO_4 is superior to less concentrated acid. To neutralize the sulphuric acid after rearrangement, ammonia was the best, potassium hydroxide or sodium hydroxide was less convenient. Using 300 c.c. of extracting solvent per 200 g. of oxime, the amount of lactam obtained was as follows: chloroform, 77%; benzene, 10%; ethylene chloride, 54%; trichloroethylene, 28%; carbon tetrachloride, 2%. The quantity of chloroform was sufficient, when 300 c.c. per 200 g. of oxime was used. Our best procedure was as follows: A 2000 c.c. porcelain beaker was charged with 250 c.c. of 95% sulphuric acid. The acid was stirred and heated to 95–100°C. and then maintained at that temperature by the gradual addition of 200 g. of cyclohexanoneoxime. The solution was then held at 100°C. for one hour, followed by addition of the oxime, then cooled to 20°C., and then neutralized with 20% aqueous ammonia. The resulting solution was extracted with 300 c.c. of chloroform; the chloroform was then evaporated and the residual oil was then distilled under reduced pressure, discarding a small forerun of unchanged oxime and collecting the fraction boiling at 122–124°/5 mm., 165–167°/19 mm., m.p. 65–68°, was collected; this corresponds to a yield of 77%.

(3) *Polymerization*. (i) Temperature. The optimum temperature for polymerization is 245° in the case of polymerization condition of Table 1. Intrinsic viscosity is defined as $(\ln \eta_r)/c$, in which η_r is the viscosity of a dilute solution (e.g., 0.5%

(11) "Organic Syntheses", XI, 56.

(12) "Organic Syntheses," XIX, 20.

(13) "Organic Syntheses," XVIII, 60; XIX, 20.

(14) Cass, A.P. 2221369, Belg. P. 436765.

concentration) of the polymer in *m*-cresol divided by the viscosity of *m*-cresol and *c* is the concentration in grams of polymer per 100 c.c. of solution.

Table 1. Intrinsic viscosity $[\eta]_{20}$ of the polymer.

Initial Pressure of Hydrogen: 20 kg./cm²., heating: 24 hours.

Temp. (°C.)	225±5	245±5	265±5	285±5	305±5	325±5
Lactam	1.130	1.185	0.886	0.699	0.525	0.127
Lactam+1% ϵ -amino acid...	1.154	1.156	0.874	0.736	0.510	0.158

Thermal decomposition begins at about 300°; in the case of the reaction temperature at 320° the polymer is soft and sticks to glass wall.

(ii) Time (Table 2).

Table 2.

Initial Pressure of Hydrogen: 15 kg./cm²., temperature: 250-260°.

Heating Duration, hour	3	6	10	18	28	43	52	67
$[\eta]_{20}$	0.013	0.059	0.333	0.738	0.820	0.937	0.876	0.866

A 30 hour's heating is sufficient for the effective polymerization.

(iii) Effect of water added (Table 3).

Table 3.

Initial Pressure of Hydrogen: 15 kg./cm²., temp. 250-260°, heating hour: under superatmospheric pressure 2 hours, then gradually reduced to atmospheric during 1 hour, and then under atmospheric pressure 2 hours.

Added water in mol per 1 mole of lactam	0	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10
Intrinsic viscosity, $[\eta]_{20}$	0.696	0.764	0.795	0.796	0.891	0.840	0.833	0.844

There is an obvious difference between the case in which no water is added and the case in which water is added more than 0.1 mole per 1 mole of lactam.

(iv) Effect of added adipic acid as viscosity stabilizer (Table 4).

Table 4.

Temp. 230-240°, heating hour under shaking: 32 hours.

Adipic acid, mole ratio	0	1/800	1/400	1/200	1/100	1/50	1/25	1/12.5	1/6.25	1/3.125
$[\eta]$ of the polymer	0.878	0.837	0.821	0.728	0.523	0.380	0.267	0.184	0.127	0.101

(v) 113 g. (1 mole) of ϵ -caprolactam is heated for 16 hours under initial pressure of hydrogen 15 kg./cm² at 240-250° with 2 c.c. of N-HCl (HCl: 1/500 mole, water: 0.11 mole). The intrinsic viscosity of the product is 0.926, and its viscosity is stable in melt state.

(4) *Spinning*. Polycapramide was heated at about 230° in a small brass apparatus provided by a electric heater and the melt of polyamide was extruded through a small spinnerette at constant speed. The spinning conditions and properties of resultant fibers are shown in Table 5.

Table 5.

Exp. No.	$[\eta]$ of the polymer	Dia. of jet hole, mm.	Temp. ($^{\circ}\text{C}.$)	Sp. speed. m./min.	Cold drawing (%)	Denier	D.T./D. g.	W.T./D. g.	D.E. (%)	W.E. (%)
44	0.9061	1.5	230	26	300	256.0	4.26	4.12	15.3	20.0
61-a	1.050	1.0	230-245	52	300	200.3	3.97	3.73	16.5	17.3
76-4	1.026	1.0	230-240	61	300	110	4.07	3.39	27.1	46.6
84-3	0.9141	1.5	207-215	13	300	972.0	3.12	2.62	59.4	50.2

In conclusion, the authors wish to express their sincere gratitude to Mr. A. Karasima and Dr. T. Ozawa for the permission of the publication and for the encouragement and to Dr. K. Tanemura for kind guidance throughout this work, and the authors also desire to thank Messrs. A. Aikawa, T. Okura, S. Tuda, H. Turusima and Miss I. Kameda for the assistance in the experimental work.

*Research Department, Tôyô Rayon Kaisya,
Otu, Japan.*

A Theory of the Ludwig-Soret Effect.

By Kozo HIROTA and Osamu KIMURA.

(Received January 6, 1943.)

At present there are various theories concerning the mechanism of the Ludwig-Soret effect, i.e., the phenomenon of setting up of a concentration gradient, when a temperature gradient exists in solutions. The first theory is due to J. H. van't Hoff⁽¹⁾ who considered the effect purely thermodynamically and arrived at the conclusion that the effect could be expected from his well-known law of the osmotic pressure. According to this theory the concentration of the solute molecules distributes itself inversely proportional to the absolute temperature and is independent of the kind of solutions. This theory was, however, rejected both experimentally⁽²⁾ and theoretically⁽³⁾ by many studies. Forty years later, Eastman⁽⁴⁾ and Wagner⁽⁵⁾ formulated the "thermodynamics" of nonisothermal systems and tried to explain the effect. This trial leads to plausible conclusions to some degree, but cannot be said satisfactory in the quantitative point of view, because the theory contained a quantity, heat of transfer, which was

(1) J. H. van't Hoff, *Z. physik. Chem.*, **1**(1887), 487.

(2) S. Arrhenius, *ibid.*, **26**(1898), 187.

(3) G. S. Hartley, *Trans. Faraday Soc.*, **27**(1927), 1.

(4) E. D. Eastman, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**(1926), 1482; **50**(1928), 292.

(5) C. Wagner, *Ann. der Physik*, [4], **3**(1928), 629; **6**(1930), 370.

hard to be determined experimentally. On the other hand, theories which can be called as molecular kinetic ones have been proposed by Chapman⁽⁶⁾ and Wereide⁽⁷⁾. These theories, however, were devoid of firm experimental evidences. Recently Wirtz⁽⁸⁾ attacked the problem, using the cage model of solutions and got to fairly reasonable results. Considering these circumstances, the present authors treated the problem after the recent theory of viscosity and diffusion of liquid, and obtained a result which was similar to that of Wirtz in some part, but was derived standing on clearer theoretical basis.

Formulation of the Theory. In our treatment it is assumed that the movement of the solute molecules are composed of random jumps from one equilibrium position to another and that some activation energy ΔE is necessary for jumping over the potential barrier as in the chemical reaction. These assumptions are similar to those of Wirtz. Then it is further assumed that the number of jumps can be given by the following rate formula:

$$\mathfrak{R} = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q}, \quad (1)$$

according to the transition state or activated state method,⁽⁹⁾ where k and h denote the Boltzmann's and Planck's constant, respectively, and Q and Q^* the state-sums at the initial and the activated states, omitting the degree of freedom corresponding to jumps. It should be mentioned here that the last assumption includes implicitly the applicability of the above formula to such systems as the temperature is not uniform, i.e., when the temperatures of the two state-sums are different. To express the point clearer, Q or Q^* will be described hereafter as $Q(T)$ or $Q^*(T^*)$.

If we designate the distance between two adjacent equilibrium positions and the direction of the temperature gradient as λ and x , the numbers of solute molecules v passing through the y, z -plane per square centimeter in the x -direction will be given by

$$\overrightarrow{v} = c'\lambda \overrightarrow{\mathfrak{R}}, \quad \text{or} \quad \overleftarrow{v} = c\lambda \overleftarrow{\mathfrak{R}} \quad (2), (2')$$

where c' and c denote, respectively, the number of molecules in the region before and behind the barrier, and $\rightarrow$ (and $\leftarrow$) the sign of the crossing over it to (and against) the temperature increase t . From these equations, the following two important quantities in the Soret effect will be derived theoretically.

(1) *Soret Coefficient.* At the steady state, when the Soret "equilibrium" is reached, the number of jumps will be equal for both directions,

(6) S. Chapman, *Proc. Roy. Soc., A* **119**(1928), 34.

(7) T. Wereide, *Ann. des physique*, **2**(1914), 67.

(8) K. Wirtz, *Ann. der Physik*, **36**(1939), 295.

(9) H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**(1935), 107. J. Horiuti, this Bulletin, **13**(1938), 210. K. Hirota and J. Horiuti, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), **34**(1938), 1174.

$$\overrightarrow{v} = \overleftarrow{v}$$

$$\text{or} \quad c'/c \doteq Q(T) / Q(T+t) \quad (3)$$

Adopting the approximations that the entropy term of Q 's at both temperatures is equated, equation (3) is simplified as

$$c'/c = \exp \left\{ \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+t} \right) \right\}. \quad (4)$$

Considering that

$$t \ll T, \quad (5)$$

$$c'/c = \exp \left\{ \frac{\Delta E}{RT^2} t \right\}. \quad (4')$$

The above relation holds between each successive layers. As there are L/λ layers in the interval L , the contraction ratio N'/N caused by the temperature difference ΔT between the interval will be.

$$\frac{N'}{N} = \left(\frac{c'}{c} \right)^{\frac{L}{\lambda}} = \left[\exp \left\{ \frac{\Delta E}{RT^2} t \right\} \right]^{\frac{L}{\lambda}} = \exp \left\{ \frac{\Delta E}{RT^2} \frac{t}{\lambda} L \right\} \quad (6)$$

Approximating that the temperature gradient is constant,

$$t/\lambda = \Delta T/L.$$

Then we have,

$$\frac{N'}{N} = \exp \left\{ \frac{\Delta E}{RT^2} \Delta T \right\}, \quad (6')$$

or by definition,

$$SC. = \frac{1}{\Delta T} \frac{N' - N}{N} = \frac{\Delta E}{RT^2}. \quad (7)$$

It is remarkable that the result obtained here coincides with that of Wirtz.

(2) *Thermal Diffusion Coefficient.* Usually thermal diffusion coefficient D' is defined in solutions by the following equation,

$$v = -D'c \frac{dT}{dx}, \quad (8)$$

while by the equations (2) and (2'),

$$v = +(\overrightarrow{c'\mathfrak{R}} - \overleftarrow{c'\mathfrak{R}})\lambda \doteq +c(\overrightarrow{\mathfrak{R}} - \overleftarrow{\mathfrak{R}})\lambda \quad (9)$$

From equations (1), (8) and (9), we obtain

$$D' = \frac{\lambda}{dT/dx} (\overleftarrow{\mathfrak{R}} - \overrightarrow{\mathfrak{R}}). \quad (10)$$

According to Eyring, following relations can be derived,⁽¹⁰⁾

$$\vec{\mathfrak{K}} = \frac{kT}{h} \frac{Q^*(T^*)}{Q(T)} = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{v_f^{\frac{1}{3}}} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (11)$$

$$\overleftarrow{\mathfrak{K}} = \frac{k(T+t)}{h} \frac{Q^*(T^*)}{Q(T+t)} = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{v_f^{\frac{1}{3}}} e^{-\frac{\Delta E}{R(T+\frac{1}{2}t)}} \quad (11')$$

where v_f denotes the free volume and m the molecular weight of the solute⁽¹¹⁾. Then we have

$$D' = \frac{-\lambda}{dT/dx} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{v_f^{\frac{1}{3}}} \left(e^{-\frac{\Delta E}{RT}} - e^{-\frac{\Delta E}{R(T+\frac{1}{2}t)}} \right) \quad (12)$$

considering that

$$\exp \left\{ -\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\frac{1}{2}t} \right) \right\} = \frac{\Delta E t}{2RT^2} \exp \left\{ -\frac{\Delta E}{RT} \right\},$$

and $dT/dx = -t/\lambda$,

equation (12) can be simplified into

$$D' = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\lambda^2}{v_f^{\frac{1}{3}}} \frac{\Delta E}{2RT^2} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (13)$$

Comparison with the Experimental Values and Discussion. According to Eyring⁽¹²⁾ and Polissar⁽¹³⁾, ΔE lies between 1–5 kcal. for most of the solutions, 2 kcal. is adopted as the mean value of ΔE , while other constants such values:

$$T = 50^\circ\text{C}, \quad \Delta T = 10^\circ, \quad \lambda^2/v_f^{\frac{1}{3}} = 2 \times 10^{-8}, \quad m = 100,$$

are adopted preliminary. Then Soret coefficient and thermal diffusion coefficient thus calculated according to equations (7) and (13) are found to be 1×10^{-2} and 6×10^{-8} , respectively. In Tables 1 and 2, the experimental values of SC and D' , principally of electrolytes, by various authors are given. Though the magnitudes of these values are diversified, the calculated values are about of such order that the coincidence can be regarded quite satisfactory. Considering that some complexity must be caused by the electrical interaction between ions as confirmed by one of the present

(10) H. Eyring and others, *J. Chem. Phys.*, **5**(1937), 726; **4**(1936), 283.

(11) Approximately the temperature of the activated state will be the mean value of the initial and the final state from the reason of symmetry.

(12) R. H. Ewell and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **5**(1937), 726.

(13) M. J. Polissar, *J. Chem. Phys.*, **6**(1938), 833.

authors⁽¹⁴⁾, the above coincidence may be rather too fortuitous. As the theory will hold more strictly for non-electrolyte solutions, comparison in such cases is desirable, though the experimental data are lacking now.

Table 1. Soret Coefficient.

Concentration: about one mole per 1000 c.c. of solution.

Solute	Solvent	Authors	Temperature (°C.)		S. C. ×10 ⁺³
			Cold	Hot	
KCl	Water	{ Soret ⁽¹⁵⁾	20	80	1.
		{ Eilert ⁽¹⁶⁾	10	68	1.4
		{ Chipman ⁽¹⁷⁾	20	30	0.2
		{ Tanner ⁽¹⁸⁾	14	38	0.9 ₄
		{ Hiby, Wirtz ⁽¹⁹⁾	30	80	6.3
HCl	Water	{ Eilert	10	68	1.9
		{ Arrhenius ⁽²⁰⁾	27	67	2.3
		{ Tanner	26	40	5.5 ₇
		{ Chipman	20	30	2.1
		{ Hirota ⁽²¹⁾	25	76	2.9
CuSO ₄	Water	{ Soret	20	80	3.5
		{ Arrhenius	27	67	11.4
		{ Chipman	20	30	3.0
		{ Tanner	24	38	10.
Glycerin	Water	{ Wereide ⁽²²⁾	21	51	2
		{ Tanner	24	49	2.6
Cane Sugar	Water	{ Weriede	21	51	3
		{ Tanner	25	49	1.4 ₅
Acetic Acid	Nitrobenzene	Eilert	11.5	70	0.4 ₂
Benzil	Benzene	Eilert	12	75	1.7 [*]

(*) 0.6 g. equivalent of benzil was dissolved in 1000 g. of benzene.

Table 2. Thermal Diffusion Coefficient D' .⁽²¹⁾

Concentration: formula weight per one liter of solution.

Solute	HCl	KCl	NH ₄ Cl	H ₂ SO ₄	CuSO ₄	NaOH	Na ₂ CO ₃
$D' \times 10^{+7}$	1.7	0.3	0.08	1.7	0.7	2.6	1.2

(14) K. Hirota, this Bulletin, **16**(1941), 232; *J. Chem. Soc. Japan*, **63**(1942), 105; **64**(1943), No. 1, 2.

(15) C. Soret, *Ann. chim. et phys.*, [5] **22**(1881), 293.

(16) A. Eilert, *Z. anorg. Chem.*, **88**(1914), 1.

(17) J. Chipman, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**(1926), 2577.

(18) C. C. Tanner, *Trans. Faraday Soc.*, **23**(1927), 75.

(19) J. W. Hiby and K. Wirtz, *Phys. Zeits.*, **41**(1940), 77.

(20) S. Arrhenius, *Z. physik. Chem.*, **26**(1898), 187.

(21) K. Hirota, this Bulletin, **16**(1941), 475.

(22) T. Wereide, *Ann. des phys.*, **2**(1914), 55.

Summary.

A mechanism of the Ludwig-Soret effect has been proposed and formulated after the recent theory of viscosity and diffusion. The important assumption therein adopted is that the reaction rate formula can be applied even in the systems which have a temperature gradient.

Soret coefficient and thermal diffusion coefficient have been calculated theoretically and the coincidence of the calculated values with the observed has been shown quite satisfactory.

In conclusion the authors wish to express their sincere thanks to Dr. M. Sato, the Director of the laboratory, and also to Dr. R. Yosimura, the Chief of the Department, for their interest and encouragement in carrying out the present investigation.

*The Central Laboratory, South Manchuria Railway
Company, Dairen.*

Über die Einwirkung von Dimethyl- bzw. Diäthyl-sulfat auf Sinomenin-derivaten unter 100°⁽¹⁾.

Von Kakuji GOTO, Tatsuo ARAI und Tatsuo ODERA.

(Eingegangen am 21. November 1942.)

Über die Einwirkung von Dimethyl-sulfat und Alkali auf Sinomenin bei verschiedener Temperatur haben wir schon vor 10 Jahren berichtet⁽²⁾. Jetzt wurde derselbe Versuch auf Sinomeninon, 1-Brom-sinomenin und 1-Brom-sinomeninon übertragen und zwar auch mit Diäthyl-sulfat und Alkali.

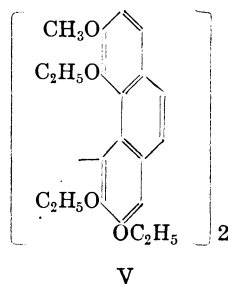
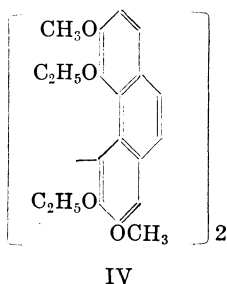
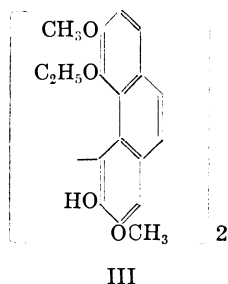
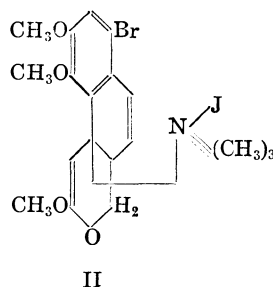
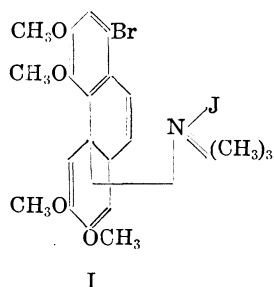
Die Versuchsanordnung war meistens folgende. Das Alkaloid wurde in 5–10 facher Menge Wasser suspendiert, der Erlenmeyersche Kolben im Wasserbad von 50–80° eingetaucht und mit 2–5 facher Menge Dimethyl-sulfat und der entsprechenden Menge 33 proc. Alkali behandelt. Die letzteren zwei Reagenzien wurden natürlich in kleiner Menge wechselzeitig zugegeben. Das gebildete Phenanthren scheidet sich meistens schon in dieser Operation. Nach der beendeten Reaktion, die etwa eine halbe Stunde in Anspruch nimmt, wurde eine doppelte Menge Kaliumjodid wie die des Alkaloides zugesetzt und die Flüssigkeit mit Äther geschüttelt. Beim Abdampfen des Äthers, gewinnt man noch eine Menge des Phenanthrens. Der wässrige Anteil wurde dann mit Chloroform extrahiert und

(1) LIV. Mitteilung über Sinomenin.

(2) K. Goto und K. Takubo, dieses Bulletin, 6(1931), 126.

der Rückstand des Chloroforms gab manchmal das Jodmethylat des N-haltigen Produktes. Das letztere wurde in manchen Fällen zur Zeit vernachlässigt, da dessen Ausbeute zu viel variiert nach den noch unbestimmten Bedingungen.

1-Brom-sinomenin und 1-Brom-sinomeninon verhalten sich viel beständiger als nicht bromierte Derivate bei dieser Behandlung und geben viele N-haltige Produkte von verschiedener Zersetzungsgrade. Darunter scheint ein Jodmethylat von Schmp. 147° aus 1-Brom-sinomeninon sehr interessant zu sein und macht ein Hauptprodukt (Rohausbeute etwa 50%). Da aber diese Substanz bisher gegen alle Abbaubersuche (Weitere Methylierung mit Dimethylsulfat, Hofmannscher Abbau, Kalischmelze, Acetolyse und Benzolyse) keine fassbare Substanz gibt, wurde deren Konstitutionsbestimmung in die Zukunft verschoben. Es liegt besonders aus Elementaranalyse, die Vermutung nahe dass in dieser Substanz das Jodmethylat von des-N-Methyl-1-brom-methyl-epi-sinomenin (II) vorliegt. Doch widerspricht mit dieser Auffassung die Tatsache, dass es bisher nicht weiter methyliert worden war.



Da Sinomeninon bzw. 1-Brom-sinomeninon mit Dimethyl-sulfat und Alkali Methyl-sinomenin- bzw. 1-Brom-methyl-sinomenin-methyl-methosulfat (isoliert als Jodmethylat) gibt, so wurde dadurch das originale Enolmethoxyl aus seinem durch Hydrolyse entstandenen Keton regeneriert.

Mit Diäthyl-sulfat und Alkali haben Sinomenin und Sinomeninon die Derivate vom angenommenen Bis-(5,5')-phenanthren gegeben. Die Verknüpfungsort (5,5') wurde zuerst gewählt auf Grund der Tatsache dass Tetramethyl- ebenso Tetra-äthyl-derivate von Bis-phenanthren dieser Reihe ganz verschieden von den entsprechenden Derivate von Disinomenol sind. Die Verknüpfungsort (1,1') in Disinomenol unterliegt keinem

Zweifel, da die Muttersubstanz, Disinomenin, durch gelinde Oxydation von Sinomenin entsteht und zeigt eine sehr schwache Diazoreaktion im Vergleich mit dem Sinomenin. Also bleibt dem Bis-phenanthren dieser Reihe nur ein Verknüpfungsort 5,5', welches der neu entstandenen Phenolgruppe ortho steht. Gegen diese Annahme kann man die Tatsache erheben, dass 1-Brom-sinomenin kein Bis-(5,5')-phenanthren gibt und man denke daher, dass die angenommene Bis-(5,5')-phenanthrene mit den Disinomenole identisch sein mögen. Doch haben wir neuerdings gefunden, dass Methylsinomenin-jodmethylat, beim alkalischen Abbau, auch Bis-5,5'-phenanthren gibt. Da in Methylsinomenin die Stellung 1 durch Methylierung der 4-ständigen Phenol-gruppe inaktiviert worden war, muss diese Tatsache ein indirekter Beweis dafür dass in Bisphenanthren dieser Reihe die Verknüpfung in 5,5' zustande gekommen sein muss. Dazu gibt es noch (ausser Schmelzpunkten) ein frappanter Unterschied diesen zwei Diphenanthren-reihen in ihrer Halochromie. 1,1'-Diphenanthren löst sich in konz. Schwefelsäure rein blaugrün und gibt einen schönen violetten Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser, während Bis-5,5'-phenanthren wird von demselben Reagenz schmutzig gelbbraun aufgelöst und gibt einen grünen Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser.⁽³⁾

Versuche.

Mit Dimethyl-sulfat und Alkali.

1. Methylsinomenin-jodmethylat entsteht aus Sinomenin, Dimethylsulfat, Natronlauge und Kaliumjodid unter 50°. Äusserst zersetzlich gegen diesen Reagenzien. Zarten Prismen aus Wasser. Schmp. 225°. Ausbeute fast quantitativ. Gefunden: CH_3O , 19.22%.

Dasselbe Jodmethylat wurde auch aus Sinomeninon erhalten. Ausbeute aber schlechter. Schmp. 225°. Gefunden: CH_3O -, 19.78; J, 26.67% Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{NJ}$ (485): 3 CH_3O -, 19.18; J, 26.18%.

Das Jodmethylat, wenn es durch Vereinigen von Methylsinomenin und Methyljodid bereitet wird, ist viel schwieriger kristallisierbar und schmilzt bei 151°. ⁽⁴⁾ Wir beobachten auch einmal solch Schmelzpunkt, als wir das Jodmethylat aus 1. aus Wasser umkristallisierte.

Spezifische Drehung (10 ccm 20% Methanol; 1 dm-Rohr)

Methylsinomenin-jod-methylat	gr	t	α	$[\alpha]_D$
1) aus Sinomenin	0.1112	21.5	-0.68°	-61.2°
2) aus Sinomeninon	0.1200	21.5	-0.70°	-58.3°
3) aus Methylsinomenin ...	0.0982	16	-0.64°	-65.2°

Durch Hofmannschen Abbau des Jodmethylates aus (1), gewinnt man 4,4'-Dimethyl-bis-5,5',-sinomenol (Schmp. 310°) ⁽⁵⁾.

2. Methylsinomenin-violeo-methin-jodmethylat. Schöne, derbe Prismen. Schmp. 186°. Ausbeute 0.3 gr aus 1 gr Sinomenin. Halochromie mit konz. H_2SO_4 schön blau.

(3) Monomolekulare Sinomenol-derivate lösen sich in konz. Schwefelsäure braun, aber fast entfärbt durch Wasser.

(4) Dieses Bulletin, 5(1930), 223.

(5) Dieses Bulletin, 6(1931), 130.

(Daneben wenig Dimethyl-sinomenol; Schmp. 122°; auch die Mischprobe). Gefunden: CH_3O , 19.43. Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{NJ}$ (498): 3 CH_3O , 18.67%. Spez. Drehung. Subst.=0.0363 g; 50% Methanol=10 cm; 1 dm-Rohr; $\alpha=+1.76^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{19.5}=+484.8^\circ$.

Dieses Jodmethylat wurde auch durch Kaliumjodid aus Methylsinomenin-violeomethin-methyl-metho-sulfat⁽⁶⁾ in einer theoretischen Ausbeute erhalten.

3. *des-N-Methyl-1-brom-dimethyl-sinomenin-jodmethylat* (I). Aus 1 g 1-Brom-sinomenin hat man (i) 62 mg 1-Brom-dimethyl-sinomenol, (ii) 0.3 g *des-N-Methyl-dimethyl-1-brom-sinomenin-jodmethylat* (I) und (iii) wenig *des-N-Methyl-1-brom-methyl-sinomenin-jodmethylat* (Schmp. 241°) erhalten.

Das Jodmethylat (I) ist aus 20 facher Menge Wasser umkristallisierbar. Gelbe Prismen. Schmp. 223°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure tief violett. Gefunden: C, 46.31; H, 5.27; N, 2.36; CH_3O , 20.43, J, 21.81. Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{NBrJ}$ (592): C, 46.62; H, 5.24; N, 2.36; CH_3O , 20.95; J, 21.45%. Spec. Drehung. Subst.=0.0945 g; Methanol=2.5 cm; 1 dm-Rohr; $\alpha=-1.21^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{18.5}=-320.1^\circ$.

Acetolyse. 2 g des Jodmethylates (I), welches vorher mit Äther von 1-Brom-dimethyl-sinomenol befreit worden war, wurden mit 20 g Essigsäure-anhydrid und 1 g Na-acetat 5 Stunden gekocht. Daraus wurde 0.3 g 1-Brom-dimethyl-sinomenol isoliert. Ausbeute 23%. Schmp. 145° (auch die Mischprobe).

Alkalyse. 0.2 g des Jodmethylates (I) wurde in 6 cm 50 proc. Äthanol gelöst und unter Zusatz von 3 cm 33 proc. Natronlauge 45 Min. in kochendem Wasserbad erhitzt. Daraus 60 mg (45% der Theorie) 1-Brom-dimethyl-sinomenol. Schmp. 145° (auch die Mischprobe).

4. Aus 3.7 g 1-Brom-sinomeninon wurden die folgenden fünf Zersetzungsprodukte erhalten: 300 mg 1-Brom-dimethyl-sinomenol und 460 mg *des-N-Methyl-1-brom-dimethyl-sinomenin* (I), daneben ein Jodmethylat von Schmp. 147° in einer Ausbeute mehr als 50 proc. der Theorie. In den günstigen Fällen, konnten wir auch *des-N-Methyl-1-brom-methyl-sinomenin-jodmethylat* (Schmp. 241°; auch die Mischprobe) und 1-Brom-methyl-sinomenin-jodmethylat isolieren. Das letztere war fast das einzige Produkt, wenn man Methylierung unter 10° ausführt. Schmp. 253° (Mischprobe mit dem Jodmethylat (Schmp. 257°) aus 1-Brom-methyl-sinomenin Schmolz bei 253°). Gefunden: CH_3O , 17.22. Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NBr}\cdot\text{JCH}_3$ (564): CH_3O , 16.49%.

Die Identität vom obigen *des-N-Methyl-1-brom-dimethylsinomenin-jodmethylates* mit demjenigen, welches man aus 1-Brom-sinomenin erhalten hat, wurde durch Acetolyse bestimmt. Dabei Ausbeute an 1-Brom-dimethyl-sinomenol war 38% der Theorie.

Über das Jodmethylat vom Schmp. 147° (Centimeterlange Nadeln aus Methanol), können wir, wie in dem theoretischen Teil gesagt worden war, noch nicht Näheres mitteilen. In konz. Schwefelsäure löst das Jodmethylat rot, aber die Farbe umschlägt blau nach 24 Stn. Gefunden: C, 45.55, 45.48; H, 5.40, 5.35; N, 2.58; CH_3O , 16.91. Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NO}_4\text{BrJ}$ (578): C, 45.67; H, 5.02; N, 2.42; CH_3O , 16.09%.

Spec. Drehung. Subst.=0.0907 g; Methanol=10 cm; 1 dm-Rohr; $\alpha=+1.69^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{33}=+186.3^\circ$.

Dieses Jodmethylat wurde auch aus (–)-1-Brom-sinomeninon bereitet. Schmp. 147°. Spec. Drehung. Subst.=0.902 g; 10 cm Methanol; 1 dm-Rohr; $\alpha=-1.67^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{33}=-185.1^\circ$.

d,l-Jodmethylat von Schmp. 147°. Die beiden obigen methanolischen Lösungen wurden vereinigt und abgedampft. Der Rückstand wurde aus wenig Wasser umgelöst. Schlanke Nadeln. Schmp. 141° (Sintern ab 130°). $\alpha=\pm 0^\circ$.

Mit Diäthylsulfat und Alkali.

5. *4,4'-Diäthyl-bis-(5,5')-sinomenol* (III). Sinomenin mit Diäthyl-sulfat und Alkali gab ein N-haltiges Produkt, dessen Jodmethylat mit Chloroform extrahierbar ist und bei 174° schmilzt (u.Z.).

Der wässrige Teil wurde dann mit Überschuss von 5 proc. Natronlauge 1.5 Stn.

(6) Dieses Bulletin, 6(1931), 129.

gekocht. Nach Ansäuern wurde die Lösung mit Äther tüchtig geschüttelt. Der Äther hat 50 mg Krystalle gegeben, die bei 280° schmelzen. Dies muss nach Analysen 4,4'-Diäthyl-bis-(5,5')-sinomenol (III) sein. Gefunden: C, 72.86; H, 5.80; CH_3O , 20.88; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 15.13. Berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_8$ (594): C, 72.73; H, 5.72; CH_3O , 20.87; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 15.15%. Diese Substanz gibt die spezifische Reaktion für Bis-(5,5')-phenanthren gegen konz. H_2SO_4 (s. theoretischen Teil).

6. 4,6,4',6'-Tetra-äthyl-bis-(5,5')-sinomenol (IV). Bei der Behandlung von rohem Sinomenin-achromethin bereitet aus 2 g Sinomeninjodmethylat, mit Diäthylsulfat und Alkali, schied sich eine geringe Menge N-freier Substanz aus, die z.Z. vernachlässigt wurde. Das davon filtrierte Lösung wurde mit 2 g Kaliumjodid versetzt und mit Chloroform extrahiert. Da der Chloroform-Rückstand nicht kristallisierend war, wurde es durch Kochen mit 10 ccm 10 proc. Natronlauge zersetzt. Der harzige Niederschlag wurde in Äther gelöst und der Äther, nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge, abgedampft. Die Ausbeute an 4,6,4',6'-Tetra-äthyl-bis-(5,5')-sinomenol (III) war sehr wenig. Schmp. 221°. Gefunden: C, 73.67; H, 6.56; CH_3O , 18.94; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 27.43. Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{O}_8$ (650): C, 73.85; H, 6.46; CH_3O , 19.08; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 27.69%.

Dieses bis-Phenanthren ist besser bereitet durch eintägiges Stehenlassen bei Sommertemperatur von einem Gemisch von 1 g Sinomeninhydrochloriddihydrat, 5 ccm H_2O , 5 ccm Diäthylsulfat, und 4 ccm 33 proc. Natronlauge. Ausbeute ist dann 70 mg (etwa 10% der Theorie).

7. 3-Methoxy-4,6,7-triäthoxy-phenanthren. Sinomeninon gab bei derselben Behandlung 3-Methoxy-4,6,7-triäthoxy-phenanthren vom Schmp. 117° (aus Eisessig). Dieses Phenanthren entsteht auch bei der katalytische Entbromung von 1-Brom-3-methoxy-4,6,7-triäthoxy-phenanthren, beschrieben in (10). Die unveränderte Mischprobe. Gefunden: C, 73.57; H, 6.55. Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (340): C, 74.12; H, 7.06%.

8. 3,3'-Dimethoxy-4,6,7,4',6',7'-hexa-äthoxy-bis-(5,5')-phenanthren (V).

Bei Zimmertemperatur-Zersetzung gab ein Gemisch: 1 g Sinomeninon, 5 ccm Wasser, 5 ccm Diäthylsulfat, und 4 ccm 33 proc. Natronlauge, indessen, 55 mg Phenanthren, vom Schmp. 199° (aus Eisessig). Dies muss nach Analyse 3,3'-Dimethoxy-4,6,7,4',6',7'-hexa-äthoxy-bis-(5,5')-phenanthren sein. Zeigt braune Halochromie in konz. H_2SO_4 und gibt grünen Niederschlag beim Verdünnen. Gefunden: C, 73.94; H, 6.86; CH_3O , 9.56; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 41.64. Berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{O}_8$ (678): C, 74.34; H, 6.78; CH_3O , 9.14; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 39.82%.

9. 1-Brom-4,6-diäthyl-sinomenol. Schlanke Prismen. Schmp. 125° (aus Methanol). Ausbeute 100 mg (12% der Theorie). Entsteht aus dem Reaktionsgemisch: 1 g 1-Brom-sinomenin $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5 ccm H_2O , 4 ccm Diäthylsulfat, 3 ccm 33 proc. Natronlauge unter 85°. Die Ausbeute am Phenanthren wird verdoppelt, wenn man das Gemisch nicht erwärmt, sondern bei Sommertemperatur zwei Tage stehen lässt. Gefunden: C, 59.47; H, 5.48; CH_3O , 14.90; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 21.59. Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Br}$ (405): C, 59.26; H, 5.19; CH_3O , 15.31; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 22.22%.

10. 1-Brom-3-methoxy-4,6,7-triäthoxy-phenanthren. Zentimeterlange Nadeln aus Methanol. Schmp. 106–107°. Ausbeute 400 mg (12 proc. der Theorie) aus 2 g Bromsinomeninon. (Mengenverhältnis der Reagenzien fast wie oben). Gefunden: C, 60.11; H, 5.72; CH_3O , 7.54; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 32.72%. Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{Br}$ (419): C, 60.14; H, 5.49; CH_3O , 7.37; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 33.22%.

Das N-haltige Produkt, dessen Jodmethylat bei 142° schmilzt, wurde z.Z. vernachlässigt.

Kitasato Institut, Tokio.

Das Verhalten des Pyridinringes bei der Elektrochemischen Oxydation. V. Chinolin.

Von Moriaki YOKOYAMA und Kazuo YAMAMOTO.

(Eingegangen am 8. Dezember 1942.)

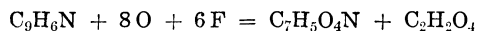
In früheren Untersuchungen haben wir berichtet, wie sich eine Reihe von Verbindungen, die sich vom Pyridinkerne ableiten, an der Anode bei der elektrochemischen Oxydation verhält. Die untersuchten Substanzen waren Pyridin⁽¹⁾, Nicotin⁽²⁾, Picolin⁽³⁾ und Piperidin⁽⁴⁾. Wir hatten uns von der Absicht leiten lassen festzustellen, welche Unterschiede zwischen dem Benzol- und Pyridinkerne, d.h. durch den Eintritt der $-N=$ Gruppe an Stelle einer $-CH=$ Gruppe in den 6-Ring im Verhalten bei der elektrochemischen Oxydation in Erscheinung treten. Der Vergleich der beiden Kerntypen des Benzol- und Pyridinrings wurde von uns bisher an der Einzelindividuen vorgenommen, einerseits durch die elektrochemische Oxydation des Benzolkernes, andererseits durch die des Pyridinkernes. Es erhebt sich die Frage, wie sich ein Körper, der sowohl den Benzol-, wie den Pyridinkern besitzt, unter den Einwirkung der elektrochemischen Oxydation verhält. Zur Prüfung dieser Frage haben wir es unternommen das Chinolin zu elektro-oxydieren.

Arbeiten über die chemische Oxydation des Chinolins liegen in der Literatur in grösser Häufigkeit vor, wobei in einer Anzahl der Fälle hauptsächlich Chinolinsäure genommen wurde, aber auch die Entstehung der *o*-Nitrozimmtsäure—die bei der Abspaltung des Benzolkernes unter geeigneten Oxydationsbedingungen entsteht—beobachtet wurde; Dichinoly und Chinolinsäure sind als weitere sekundäre Oxydationsprodukte angegeben worden. Es war daher interessant zu untersuchen, an welchem Teil des Chinolinmoleküls der elektrooxydative Abbau verlaufen würde.

Experimentelles.

Die Lösung wurde bereitet, indem 5.5 g (Kahlbaum, Sdp. 248°C, d_4^{25} 1.095) in 100 ccm N-Schwefelsäure gelöst wurden. Sie wurde als Anolyt in eine Tonzelle gegeben, während sich ausserhalb der Tonzelle als Katholyt N-Schwefelsäure befand. Ein voroxydiertes Bleiblech war Anode, ein Platinblech, das das Diaphragma umgab, Kathode. Wir oxydierten mit 0.05 a/cm² anodischer Stromdichte. Die Strommenge betrug 16 F/mol und wurde nach folgender Gleichung berechnet:

-
- (1) M. Yokoyama und K. Yamamoto, dies Bulletin, **7**(1932), 28.
 - (2) M. Yokoyama, *ibid.*, **7**(1932), 103.
 - (3) M. Yokoyama, *ibid.*, **7**(1932), 69.
 - (4) M. Yokoyama und K. Yamamoto, *ibid.*, **8**(1933), 306.
 - (5) Skraup, *Monatsh.*, **2**(1881), 147; Hoogenwerf van Dorp, *Rec. trav. chim.*, **1**(1882), 107; v. Georgievics, *Monatsh.*, **12**(1891), 312.



Die Temperatur wurde durch äusseres Erwärmen auf 30°–35°C gehalten und der Anolyt stark durchgerührt.

Der Elektrolyt färbte sich erst gelb, wurde nach dem Durchsenden von 2F pro Mol rotgelb und nach 4F (entsprechend dem doppelten Betrag der für das Eintreten eines Sauerstoffatoms in das Chinolinmolekül berechneten Strommenge) fast rotbraun. Im Verlauf der Elektrolyse beobachteten wir keinerlei Entstehung von Fällungen oder gar krystallinischen Körpern.

Wir erhielten etwas Harz, wenn wir den Elektrolyten über Nacht ruhig stehen liessen⁽⁶⁾; das entstandene Harz wurde abfiltriert, und dann das Filtrat zehnmal mit viel Äther extrahiert, wobei die in Äther löslichen Substanzen ausgezogen wurden. Diese Extrakte lieferten nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels eine geringe Menge eines kristallinen Produkts; daneben war noch etwas sauer reagierende Flüssigkeit (Ameisensäure) nachweisbar.

Nach der Entfernung der in Äther löslichen Produkten, neutralisierten wir möglichst sorgfältig mit Natriumcarbonat, wobei sich ein harziger Niederschlag in kleiner Menge bildete. Nach der Filtration des Harzes wurde das bei der Elektrolyse unverändert gebliebene Ausgangsmaterial, Chinolin, und etwas Ammoniak, das als Abbauprodukt des Chinolins entstanden war, mit Wasserdampf abgeblasen. Das im Kolben zurückbleibende Produkt war eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche zunächst durch Abdampfen von Wasser auf etwas 150 ccm eingengt wurde. Zu dieser bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden Flüssigkeit wurde gesättigte Lösung von Kupferacetat gegeben, und hierbei die Bildung eines amorphen, harzartigen Niederschlags beobachtet, der sofort durch Filtration entfernt wurde. Auf weiteren Zusatz von Kupferacetatlösung und gleichzeitigen schwaches Erwärmen erhielten wir eine ultramarin gefärbte Fällung. Nach der Zersetzung dieses Kupfersalzniederschlags mit Hilfe von Schwefelwasserstoff wurde Chinolinsäure gewonnen. Der Mutterlauge der Chinolinsäure liess sich die im Laufe der Reaktion aus dem im Chinolin enthaltenen Stickstoff entstandenen Salpetersäure nachweisen.

Nach Durchgang einer geringen Strommenge (etwa 2–3 F/mol) färbte sich der Elektrolyt gelb. Wir entnahmen einige Tropfen des Elektrolyten, gaben davon auf etwas gekörntes Kupferoxyd und hielten es in die völlig entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners. Zunächst leuchtete die Flamme auf, dann trat bald darauf die charakteristische Grünfärbung ein. Hierbei ist natürlich nicht an einen Gehalt von Halogenid zu denken. Nach Nölting und Frantzen⁽⁷⁾ sind jedoch auch einzelne halogenfreie Körper der Oxychinolinreihe imstande, mit Kupferoxyd in die Flamme gebracht, diese grün zu färben. Diese Beobachtung liess auf die Entstehung des 8-Oxychinolins schliessen.

(6) Die sofortige Behandlung der Anodenflüssigkeit ist nicht zu empfehlen, da sonst stets ein unbekannter Stoff, der als Produkte Verunreinigung begleitet, was die Aufarbeitung sehr unangenehm macht.

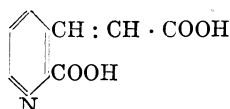
(7) *Ber.*, 23 (1890), 3664.

Identitätsreaktionen.

1. In Äther lösliche Produkte: Es wurden jeweils die Extraktionsprodukte von 20 Einzelversuchen zusammen der Aufarbeitung unterzogen. Nach der Entfernung des Äthers und Umkristallisation aus Alkohol erhielten wir ein schön weiss kristallisierenden Körper (mikroskopische Nadeln), der scharf bei 192°–193°C. unter gleichzeitiger Zersetzung schmolz, und die Zusammensetzung $C_9H_7O_4N$ besaßen. Gefunden: C, 56.06, 56.01; H, 2.64, 2.87; N, 7.05%. Berechnet für $C_9H_7O_4N$: C, 55.96; H, 3.65; N, 7.26%.

Die Substanz enthielt also Stickstoff, reagierte sauer und löste sich leicht in Alkohol, Wasser und Äther. Doppelte Bindung wurde entweder in schwach alkalischer Lösung unter Zusatz von ein wenig Permanganatlösung, oder in essigsaurer Lösung mit Hilfe von Brom nachgewiesen.

Analyse und Eigenschaften des Körpers stehen mit der Formel⁽⁸⁾ im Einklang

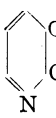


2. Chinolinsäure: Das nach der Zersetzung des Kupfersalzes erhaltene rohe Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert; der Schmelzpunkt der erhaltenen Kristalle lag bei 195°C. wobei unter CO_2 -Abspaltung eine Umwandlung in Nikotinsäure eintrat, die ihressels wieder bei 230°C. schmolz.

Analyse des bei 100°C. bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Kupfersalzes 0.2711 g Subst. gaben 0.0992 CuO. Gefunden: Cu, 29.23%. Berechnet für $C_7H_3O_4Cu$: Cu, 29.63%.

3. Ferner konnten wir die Entstehung von Ameisensäure, Salpetersäure und Ammoniak nachweisen.

4. Harzartige Produkte: Wir haben uns sehr viel Mühe gegeben, die dunkelbraunroten harzartigen Produkte zu identifizieren; Sie lösten sich weder in Wasser, noch in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Über 300°C. beginnen sie sich zu zersetzen. Ihre Zusammensetzung war, wie wir fanden, sehr uneinheitlich. Stickstoff konnte in wechselnden Menge nachgewiesen werden. Folgende Zusammenstellung orientiert über die Resultate.

Produkte	Strommenge		
	4 F/mol (gm)	16 F/mol (gm)	32 F/mol (gm)
Harzartige Produkte	1.165	3.16	gering
 CH=CH·COOH COOH	0.022	0.095	—
Chinolinsäure	gering	0.53	gering
8-Oxychinolin ..	deutlich	—	—
Ammoniak	—	0.01	0.02
Salpetersäure	—	—	deutlich
Ameisensäure	gering	0.001	—

(8) Dieser Körper ist in der Literatur noch nicht beschrieben worden, während man die mit der Gruppe $-CH=CH\cdot COOH$ in α - bzw. γ -Stellung substituierten Pyridinderivate, die der Zimmtsäure in der Benzo-reihe entsprechen, bereits kennt. Wir haben die Hoffnung, mit Hilfe der synthetischen Darstellung die Konstitution des Körpers sicherstellen zu können.

Auch hier wurden, wie schon in früheren Arbeiten dieser Art, die an der Anode entwickelten Gase möglichst sorgfältig analysiert. Die quantitative Kontrolle der Anodengase wurde während des ganzen Versuches durchgeführt und bildete ein wichtiges Hilfsmittel für den kinetischen Ablauf der Oxydation.

Tabelle 1 zeigt das ausführliche analytische Ergebnis für die Anodengase.

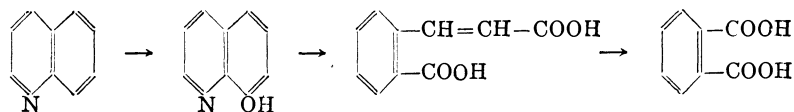
Tabelle 1.

Strom-Menge F/mol	O ₂ -Coulometer ccm	Zellengas ccm	Entwickelte Gase			Verbrauch. O ₂ -gas ccm	Stromausbeute %
			CO ₂ ccm	O ₂ ccm	CO ccm		
0.5	80.0	8.8	2.3	6.5	—	73.0	91.8
1	79.8	12.1	4.5	5.8	1.8	74.0	92.7
2	80.0	19.5	15.2	3.1	1.2	76.9	92.7
3	79.9	28.4	23.1	2.8	2.5	77.3	96.0
4	79.7	35.5	29.5	3.0	3.0	76.7	96.5
5	80.0	34.6	28.8	3.1	1.6	76.8	96.0
6	79.9	42.2	35.8	4.6	1.8	75.1	94.5
7	80.0	44.4	36.7	6.1	1.6	73.9	92.5
8	79.8	46.4	37.5	7.1	1.8	72.7	91.0

Diskussion der Ergebnisse.

Es ergibt sich direkt aus den Ergebnissen der Gasanalyse, dass der Verbrauch von anodischen Sauerstoff pro Zeiteinheit nicht sehr erheblich schwankt. Wenn man in diesem Zusammenhang die Sauerstoffaufnahme etwa im Falle des Piperidins betrachtet, bei dem wir stark zeitliche Veränderungen in der Oxydierbarkeit fanden, so kann man beim Chinolin darauf schließen, dass jede Abbaustoff ziemlich gleichzeitig oxydabel ist⁽⁹⁾. Es ist auch bemerkenswert, dass die Oxydierbarkeitskurve des Chinolins sich wie eine Resultantskurve von der Oxydierbarkeitskurve beim Benzol⁽¹⁰⁾ und der beim Pyridin⁽¹¹⁾ verhält.

Trotz der schlechten Ausbeuten gestaltet der Versuch, den Oxydationsverlauf nach dem folgendem Schema zu skizzieren



→ Abbauprodukte der Chinolinsäure: HCOOH, NH₃, HNO₃, CO, CO₂.

Wir wollen hiermit die Ergebnisse vergleichen, die bei der elektrochemischen Oxydation des Naphthalins, das in seinem Aufbau dem

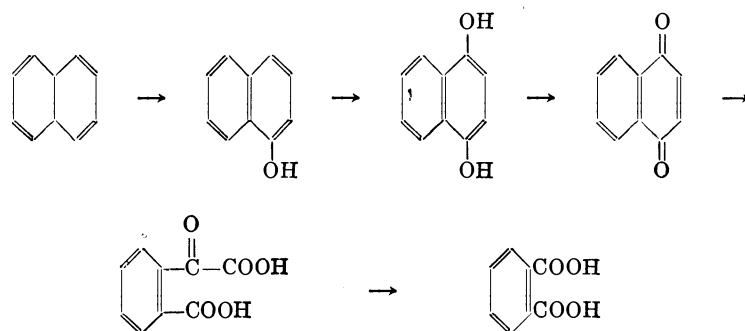
(9) Vgl. Yokoyama, dies Bulletin, **8**(1933), 306.

(10) Yokoyama, *ibid.*, **8**(1933), 73.

(11) Yokoyama und Yamamoto, *ibid.*, **7**(1932), 28.

Chinolin entspricht, gefunden worden sind. Es liegen hierüber mehrere Veröffentlichung vor, unter denen die eingehende Arbeit von K. Ono⁽¹²⁾ besonders hervorgehoben sei. Dass unter der Einwirkung des anodischen Sauerstoffs auf Naphthalin in der ersten Reaktionsstufe α -Naphthol entsteht, hatte der Autor beobachtet.

Folgendes Oxydationsschema fasst die Beobachtungen zusammen, wobei jedoch auf die Kondensationsprodukte zweier Moleküle nicht eingegangen wird. Es lautet:



Wie das Schema zeigt wird bei der Oxydation des Naphthalins die entstehende Monoxyverbindung (α -Naphthol) zur Dioxyverbindung weiter oxydiert, und erst im weiteren nach der Entstehung des entsprechenden Chinolins ein Halbkern des Naphthalins aufgesprengt. Aber dagegen tritt bereits, wie schon erwähnt, beim Oxychinolin, das dem α -Naphthol entspricht, unter der oxydativen Einwirkung des Stroms die Ring-Aufspaltung ein. Dieser Unterschied ist also dadurch bedingt, dass ein Benzolkern des Naphthalinmoleküls durch den Pyridinkern, der sich ja erheblich von dem erstere unterscheidet, ersetzt worden ist. Man kann natürlich sich auch so ausdrücken, dass der Ersatz eines $-\text{CH}=\text{G}$ Gliedes durch $-\text{N}=\text{G}$ so erhebliche Unterschiede hervorgerufen hat.

Die Oxydation des Chinolins an der Anode verläuft, wie wir fanden, in zwei Richtungen: die eine bis zur Abspaltung des Benzolkernes; dies erinnert an die Oxydation mit Permanganat. Als P. Baumgarten und E. Damman⁽¹³⁾ die elektrochemischen Oxydation des Pyridins an Platinanoden in einer Mischung von Schwefelsäure durchführten, konnten sie einen Pyridyl-Pyridiniumsalz isolieren. Wir haben bei unseren Versuchsbedingungen keine entsprechenden Produkte erhalten. Unter geänderten Bedingungen wollen wir jedoch im weiteren untersuchen, ob ähnliche Substanzen eintreten.

Die andere Richtung, in der die Oxydation des Chinolins an der Anode verläuft, ist die Harzbildung. Wir haben im Falle des Pyridins festgestellt, dass intermediär nach Sprengung des Kernes Formaldehydbildung eingetreten ist. Es ist nun durchaus möglich, dass der Pyridinhalbkern des Chinolins in ähnlicher Weise gesprengt wird und mit anderen Spaltprodukten harzartige Produkte bildet.

(12) *J. Chem. Soc. Japan*, **42**(1921), 38.

(13) *Ber.*, **66**(1933), 1633.

Zusammenfassung.

(1) Bei der elektrochemischen Oxydation von Chinolin an der Bleidioxidanode in verdünnter Schwefelsäure wurden folgende Produkte erhalten: 8-Oxychinolin, β -Pyridylacrylsäure- α -carbonsäure, Chinolinsäure, Ameisensäure, Ammoniak, Salpetersäure, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd und Harz von wechselnder Zusammensetzung.

(2) Während der Elektrolyse wurde der kinetische Verlauf der Gasabscheidung an der Anode analytisch verfolgt.

Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. S. Komatsu für seine freundliche Anregung und Ratschläge, und der Nippon Gakujutsu Shinkokai (der japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeit) für ihre finanzielle Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Technische Hochschule zu Yokohama.

Das Verhalten des Pyridinringes bei der elektrochemischen Oxydation. VI. 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin.

Von Moriaki YOKOYAMA und Kazuo YAMAMOTO.

(Eingegangen am 8. Dezember 1942.)

Vor kurzem haben wir Versuche über die elektrochemischen Oxydation des Chinolins beschrieben und dabei das Ergebnis erhielten, dass durch Ersatz der $-\text{CH}=\text{}$ Gruppe durch $-\text{N}=\text{}$ in der α -Stellung des Naphthalins ein ziemlich grosser Einfluss auf den anderen Benzolkern ausgeübt wird. Es lässt sich erwarten, dass beim Chinolin auch die Pyridinseite noch aromatischen Charakter des Pyridins besitzt. Wenn man nun diesen aromatischen Charakter des Pyridins beseitigt, erhebt sich die Frage, wie sich der übrigbleibende Benzolrest an der Anode verhalten wird. Zur Prüfung dieser Frage haben wir Versuche über die elektrochemische Oxydation des 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin unternommen, dessen Pyridinseite kein aromatisches Verhalten mehr zeigt.

Beschreibung der Versuche.

Der Elektrolyt bestand aus 5.3 g Tetrahydrochinolin (0.0473 mol) in 100 ccm N-Schwefelsäure und wurde an einer Bleidioxydanode, die in ein verschliessbares Gefäss eintauchte, mit 0.01 a/cm² anodischer Stromdichte oxydiert, wobei ein Platindrähtchen als Kathode diente, und dass Ganze durch äussere Kühlung bei 15°C gehalten wurde. Die Strommenge betrug 10 F/mol, was erfahrungsgemäss in bequemer Grossenordnung lag.

Der Elektrolyt färbte sich zunächst grün und bedeckte sich gleichzeitig mit einem Schaum, der Bierschaum nicht unähnlich war. Nach dem Durchsenden von 3 F/mol wurde er tiefbraun, wobei sich ein starres Harz bildete, nach dessen Abscheidung bis zum Ende der Elektrolyse keine sichtbare Änderung mehr wahrgenommen wurde.

Nach Beendigung des Versuches wurde der braun gefärbte Elektrolyt zum Zweck der Aufarbeitung von dem bei der Elektrolyse entstandenen Harze getrennt. Zur Aufarbeitung wurde der Elektrolyte mit Äther ausgezogen und jeweils die aus 5 Einzelversuchen erhaltenen Äther-extrakte vereinigt. Das aus dem Elektrolyten mit Äther extrahierte wurde aus Zweckmässigkeitsgründen zur Behandlung in zwei Portionen A und B geteilt. Die beiden Teile wurden getrennt in folgender Weise aufgearbeitet.

(A) Die ätherische Lösung wurde auf etwa 20 ccm eingeeengt und unter gewöhnlichem Druck destilliert. Der Destillationskolben hatte 20 ccm Inhalt, der kleine Kühler war etwa 10 ccm Lang und die Erhitzung wurde in einem Ölbade möglichst sorgfältig vorgenommen. Zwischen 90° und 100°C ging eine geringe Menge Wasser und Ameisensäure über; die andere Flüssigkeit wie sich später zeigte, Propionsäure, folgte bei 140°C. Nach dem Abdestillieren dieser Säure wurde die im Kölbchen verbleibenden Rückstände stark erhitzt, und zwar bis zu einer Temperatur von etwa 300°C. Dabei war die Entstehung eines nebelartigen Pulver zu bemerken, das sich an der Kugel des in dem Kölbchen befindlichen kleinen Thermometers ansammelte und als Oxalsäure erwies. Im Kölbchen verblieb ein beträchtliches Rückstand, der teilweise verkohlte und für weitere Behandlung ungeeignet war.

(B) Aus diesem Anteil wurden kristalline Produkte erhalten. Nach vollständiger Abdampfen des Äthers blieb eine kleine Menge von Kriställchen zurück. Nach Reinigung mit Tierkohle und Trocknen auf Ton erhielten wir schöne Kristalle, die bei 199°C schmolzen und aus Hydrochinon-carbonsäure (Gentisinsäure) bestanden.

Nach Entfernung der in Äther löslichen Produkte aus der Flüssigkeit wurde der Anolyt mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, um das als Salz gebundene Tetrahydrochinolin in Freiheit zu setzen. Dann wurde sorgfältig ausgeäthert um das unverbrauchte freie Tetrahydrochinolin wegzuschaffen. Das an Na gebundenen organischen Säuren enthaltende Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure vorsichtig zersetzt und dann im Vakuum eingedampft. Die mit Alkohol aus dem Rückstand ausgezogene Lösung wurde in Vakuum Exsikkator eingedunstet. Dabei schieden sich aus der braunen Flüssigkeit fast weisse Kristalle von Maleinsäure⁽¹⁾ aus, die auf Ton abgepresst und aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert wurden. Die Kristalle schmolzen bei 131°C. Bei einigen Elektrolyten, die sehr lange der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt waren, liess sich Salpetersäure und Ammoniak in Spuren nachweisen.

(1) Wegen der geringen Ausbeute gestaltete sich die Reindarstellung sehr schwierig.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte. Infolge der geringen Ausbeuten mussten die entsprechenden Substanzen aus mehreren Versuchen zur näheren Identifizierung vereinigt werden.

(a) Oxalsäure wurde identifiziert durch Zusatz von Calciumchlorid, wobei eine weissen Niederschlag von $C_2H_2O_4$ entstand, aus Wasser umkristallisierte Säure schmolz scharf bei $101^\circ C$, und verlor bei längerem Erhitzen auf $110^\circ C$ ihr Kristallwasser, wobei sich der Schmelzpunkt auf $189^\circ C$ erhöhte. Ausbeute, 0.01 g.

(b) Ameisensäure, die in einer Ausbeute von etwa 0.1 g erhalten wurde, wurde nur qualitativ bestimmt.

(c) Propionsäure. Geruch und Siedepunkt des Produktes liessen schon auf Propionsäure schliessen. Das Amid schmolz bei $78.5^\circ C$. Die Mischprobe mit einem aus käuflicher reiner Propionsäure dargestellten Propionamid ergab keine Schmelzpunkterniedrigung. Ausbeute, 0.045 g.

(d) Gentisinsäure. Die Säure war in Benzol unlöslich und gab in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die nach Zusatz von Alkali nach rot umschlug. Der Körper schmolz bei $199^\circ C$. Ausbeute, 0.05 g.

(e) Maleinsäure wurde auch dadurch identifiziert, dass sich durch längere Erhitzung auf Schmelztemperatur der Schmelzpunkt auf $278^\circ C$ erhöhte (reine Fumarsäure, $286-287^\circ C$). Kaliumpermanganat wurde in alkalischer Lösung entfärbt. Ausbeute 0.005 g.

(f) Die harzigen Produkte. Eine erstarrte Masse waren in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und schmolzen selbst bis $300^\circ C$ nicht. Es können keinerlei schlüsse auf ihre Zusammensetzung gezogen werden. Bei einem Versuch entstanden etwa 0.6 g.

(g) Die gasförmigen Produkte.

Die Analyse der im Anodenraum entwickelten Gase führten wir möglichst sorgfältig nach der bei der elektrochemischen Oxydation von Pyridin erwähnten Methode⁽²⁾ durch. Tabelle 1 gibt die analytischen Daten und ein Diagramm den zeitlichen Verlauf der Abscheidung des einzelnen Gase wieder.

Tabelle 1.

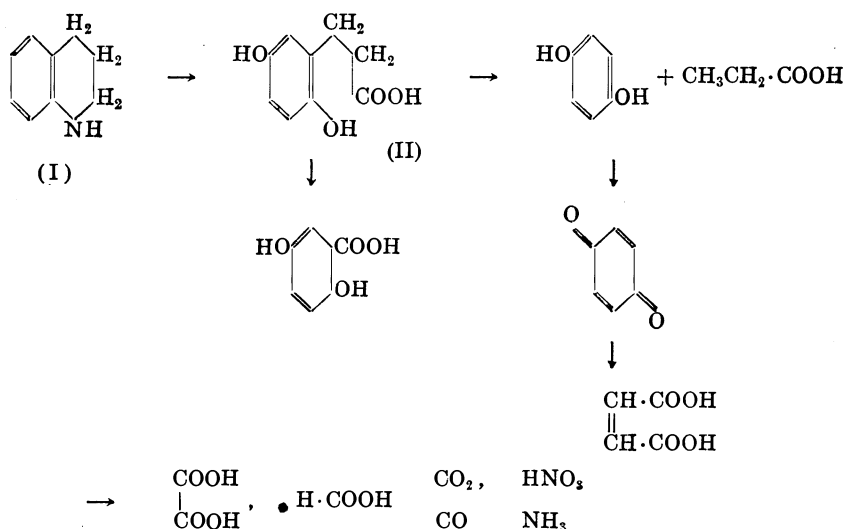
Strom- menge (F/mol)	Sauer- stoff- coulom- eter (ccm)	Zellen- gase (ccm)	Entwickelte Gase			Auf- genomm. gas (ccm)	Strom- ausbeute (%)
			CO ₂ (ccm)	O ₂ (ccm)	CO (ccm)		
0.25	80.1	38.2	1.1	36.9	0.2	43.2	54.0
0.5	79.5	30.3	1.0	29.1	0.2	50.4	63.2
1	79.7	14.8	1.7	12.9	0.2	68.8	86.3
2	80.0	18.8	2.5	16.0	0.3	64.0	80.0
3	80.2	23.6	4.0	19.3	0.3	60.9	76.2
4	79.9	28.7	5.3	23.1	0.3	56.8	71.1
5	79.9	26.5	5.8	20.3	0.4	59.6	74.6
6	79.6	24.1	5.9	17.8	0.4	61.8	77.7
7	80.3	21.3	6.0	14.9	0.4	65.4	81.5
8	80.0	20.4	6.1	13.9	0.4	66.1	82.7
9	79.7	19.5	6.9	12.2	0.4	66.5	83.5
10	80.0	21.1	6.7	14.4	0.4	65.6	82.0

(2) M. Yokoyama und K. Yamamoto, dieses Bulletin, 7 (1932), 28.

Es zeigt sich bei der Kurve für die Sauerstoffaufnahme, dass der Verbrauch in der ersten Phase der Elektrolyse erheblich ansteigt, nach Durchgang von etwa 1 F/mol wieder zurückgeht um nach Passierung eines flachen Minimums wieder langsam anzusteigen. Dieses Phänomen lässt einige Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf zu, auf die wir weiter unten zu sprechen kommen werden.

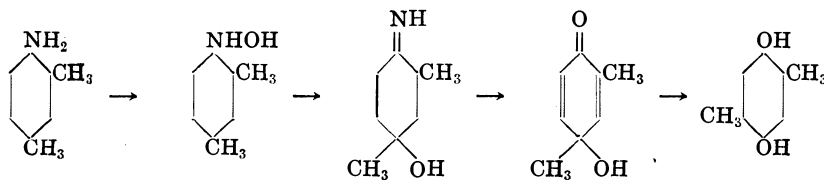
Diskussion der Ergebnisse.

Unter Zusammenfassung unserer bisherigen Betrachtungen und Ergebnisse stellen wir für den elektrochemischen Oxydationsabbau des 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin in saurerer Lösung folgendes Schema auf, wobei zu bemerken ist, dass wir nichts Genaues über die Zwischenstufen, die zu Oxalsäure, Ameisensäure, CO_2 und CO führen, aussagen können.



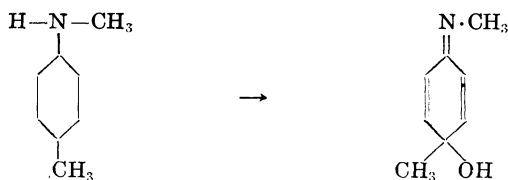
Die hier unter Stufe (II) als Zwischenprodukt aufgeführte 2,5-Dioxyhydrozimmtsäure haben wir nicht isolieren können; jedoch lässt sich ihre Entstehung nach folgender Überlegung in den Bereich der Möglichkeiten ziehen.

Fr. Fichter und P. Müller⁽³⁾ haben die elektrochemische Oxydation des as. *m*-Xylidins, die sie in ähnlicher Weise wie in vorliegenden Arbeit in saurerer Lösung an Bleidioxidanoden ausgeführt haben, durch folgenden Reaktionsmechanismus zu erklären versucht:

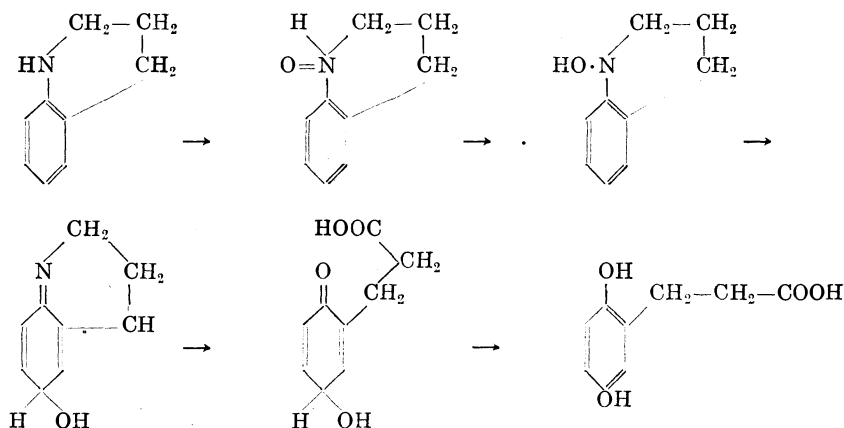


(3) *Helv. Chim. Acta*, **8**(1925), 290.

In gleicher Weise haben sie bei der elektrochemischen Oxydation des Monomethyl-*as,m*-Xylidins in folgenden Art Methyl-imino-2,4-dimethylchinol erhalten.



Man darf wohl annehmen, dass diese Reaktion analog der des *as-m*-Xylols verlaufen ist. Wenn wir nun das Tetrahydrochinolin als Derivat des Toluidins auffassen, indem die Aminogruppe über eine aliphatische -C-C-Brücke mit dem Methylgruppe verknüpft ist, so können uns wir den Abbauvorgang in folgender Weise vorstellen:



Aus der Analyse der Anodengase ergab sich auch, dass im Primärstadium sehr begierig Sauerstoff aufgenommen wird. Wir erklären uns diesen Vorgang durch die Bildung von kurzlebigen Zwischenprodukten nach dem oben angegebenen Schema. Man darf voraussetzen, dass die starke Harzabscheidung auf die Polymerisation dieser sicherlich sehr reaktionsfähigen Oxykörper zurückzuführen ist.

Aus dem Versuchsergebnisse bei der elektrochemischen Oxydation des Chinolins, haben wir den Schluss gezogen, dass der Ersatz eines Benzolkernes im Naphthalin durch den Pyridinkern, der noch einen aromatischen Charakter besitzt, einen merklichen Einfluss auf den anderen Benzolkern ausübt. Aber in dem vorliegenden Falle wurde der Pyridinkern mit Wasserstoff gesättigt, d.h. der aromatische Charakter war verschwunden. Der aliphatisch gewordene Pyridinring hat keinen Einfluss mehr auf dem Benzolkern und die Reaktion am Kerne des Benzols verläuft in der für Benzolderivate charakteristischen Weise.

Wir hoffen dann auch weitere Beiträge zur Kenntnis der Pyridine liefern zu können.

Zusammenfassung.

(1) Es wurde das Verhalten des 1,2,3,4-Tetrahydrochinolins bei der elektrochemischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung an Bleidioxydanden untersucht und die folgenden direkten Abbauprodukte festgestellt: Gentisinsäure, Propionsäure, Maleinsäure, und Ammoniak. Weitere Oxydationsprodukte (vielleicht sekundärer Art) waren: Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd erhalten.

(2) Es wurde ein Schema für den Oxydationsmechanismus des Tetrahydrochinolins vorgeschlagen.

(3) Der kinetische Verlauf der Gasabscheidung an der Anode während der Elektrolyse wurde analytisch verfolgt.

Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. S. Komatsu für seine freundliche Anregung und Ratschläge, und der Nippon Gakujutsu Shinkokai (der japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeit) für ihre finanzielle Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Technische Hochschule zu Yokohama.

Über die unregelmässige Reihe von kolloiden Lösungen durch Elektrolyten. VII. Mitteilung. Vergleichende Adsorptionsversuche von AgNO_3 an verschiedenen Sulfid-Niederschlägen.

Von Naoyasu SATA und Sigeru ITÔ.

(Eingegangen am 21. Dezember 1942.)

Einleitung. Aus den vorhergehenden experimentellen Ergebnissen⁽¹⁾ wurde geschlossen, dass die unregelmässige Reihe von HgS-Sol von der Oberflächenstruktur der Teilchen oder fremden Ionen in den diffusen Gouy-Schichten kaum abhängig sein kann. Um das grundsätzlichste, unmittelbare Verhalten zwischen Kolloid-Teilchen und AgNO_3 nachzuweisen, haben wir nachstehend die Adsorptionsversuche von AgNO_3 an verschiedenen Sulfid-Niederschlägen angestellt. Dieser Versuch ist auch daher wichtig, weil die erste Stufe der Elektrolytkoagulation mit der Ionenadsorption beginnt. Wir wollten nämlich die Adsorption von AgNO_3 an HgS- und an mit ihm verwandten CdS- und ZnS-Niederschlag vergleichen. Da aber die Adsorptionsversuche an CdS und ZnS wegen der

(1) N. Sata und Y. Niwase, *Kolloid-Z.*, **84**(1938), 314; N. Sata und K. Mori, dieses Bulletin, **16**(1941), 139; N. Sata und S. Ito, ebendort, **15**(1940), 271; **17**(1942), 4, 56, 309.

chemischen Reaktion dieser Substanzen mit AgNO_3 nicht gestattet waren, haben wir den As_2S_3 -Niederschlag genommen, von dem die kolloidwissenschaftliche Untersuchung eingehend ausgeführt worden ist⁽³⁾.

Versuchsergebnisse. (i) *Adsorptionsversuch an HgS-Niederschlag.* 50 cc eines konzentrierten HgS-Sols vermischt man mit 50 cc AgNO_3 -Lösung bestimmter Konzentrationen. Das Sol koagulierte sich und scheidet HgS-Niederschlag ab, an dem AgNO_3 adsorbiert wird. Nach dem Stehenlassen einer Nacht filtriert man das Koagulum ab und stellt die adsorbierte

Menge durch die Analyse fest. Die Adsorbensmenge wurde von anfänglicher Sol-Konzentration angegeben. Aus einem qualitativen Vorversuch liess sich feststellen, dass die Adsorption hier "apolar" ist; namentlich in der Flüssigkeit sind nach der Adsorption Hg-Ionen nicht nachgewiesen. AgNO_3 wurde analysiert durch die Methode nach Volhard⁽⁴⁾. Tabelle 1 stellt die Ergebnisse dar.

Tabelle 1.
(Sol-Konz. = 18.23 gr HgS/l.)

Anfangs-konz. millimol/l	Gleich-gewichts-konz. millimol/l	Adsorption millimol/l 1 gr HgS
100	84.72	1.67
125	93.72	3.43
150	117.07	3.61
175	139.36	3.91
200	163.64	3.98
225	188.21	4.03
250	213.00	4.05
300	264.09	3.93
400	365.78	3.75
500	457.53	4.65

(ii) *Adsorptionsversuch an As_2S_3 -Niederschlag.* Die Untersuchung wurde genau wie mit HgS-Niederschlag ausgeführt. Beim qualitativen Vorversuch fand sich unerwarteterweise, dass die Adsorption in diesem Fall "polar" ist oder

eine Austauschadsorption stattgefunden hat. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, geschieht zwischen As des As_2S_3 -Niederschlags und Ag der AgNO_3 -Lösung eine Austauschadsorption.

Tabelle 2.

Anfangskonz. } ...	60	80	100	125	150	175	200	225	250
von AgNO_3									
Solzustand nach AgNO_3 -Zusatz. } ... { Nicht koaguliert. }									
Ag-Ionen	—	—	—	—	—	—	—	+	+
NO_3 -Ionen	+	+	+	+	+	+	+	+	+
As-Ionen	+	+	+	+	+	+	+	+	+

(Zeichen + bzw. — bedeutet das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein betreffender Ionen.)

So musste man hier die Adsorption durch separative Analyse von einzelnen Ag- bzw. NO_3 -Ionen bestimmen. Und zwar wurde die Analyse von

(2) F. P. Treadwell, "Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie," Bd. II, S. 161 (Leipzig, 1923).

(3) Linder und Picton, *J. Chem. Soc.*, **67** (1895), 67; H. Freundlich, "Kapillar-chemie Bd. II (Leipzig, 1932), 265.

(4) S. 612 von (2).

Ag-Ionen durch die Methode nach Volhard ausgeführt, welche die totale Adsorption, d.h. die Summe der polaren und apolaren, ergibt. Andererseits wurden die NO_3 -Ionen mit Nitron⁽⁵⁾ analysiert; das Resultat entsprach der apolaren Adsorption, weil die Austauschadsorption mit NO_3 -Ionen nicht geschieht. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse. Die Adsorptionskurven sind in Abb. 1. übertragen.

Tabelle 3. (Sol-Konz.=18.43 gr HgS/l.)

Anfangskonz. millimol AgNO_3 /l	Durch Analyse von NO_3		Durch Analyse von Ag	
	Gleichgewichtskonz. (millimol/l)	Adsorption. millimol AgNO_3 /l /gr HgS	Gleichgewichtskonz. (millimol/l)	Adsorption millimol AgNO_3 /l /gr HgS
350	239.21	12.02	128.30	24.06
400	285.35	12.44	177.10	24.19
450	330.65	12.95	225.60	24.35
500	375.49	13.51	273.83	24.54
600	468.08	14.31	371.62	24.78

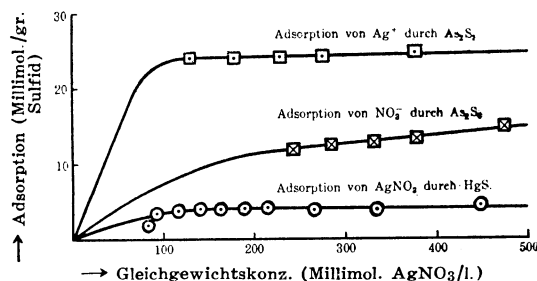


Abb. 1.

Zusammenfassung.

(1) Die Adsorption von AgNO_3 durch HgS- und As_2S_3 -Niederschlag vergleichend untersucht.

(2) Durch einen qualitativen Vorversuch wurde festgestellt, dass die Adsorption durch HgS eine apolare ist, während zwischen As_2S_3 und AgNO_3 die Austauschadsorption von As und Ag stattfindet.

(3) Ausserdem fand sich hinsichtlich der Intensität die Adsorption durch As_2S_3 viel stärker als durch HgS.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka
und Siomi Institut für Physikalische und
Chemische Forschung.*

(5) „Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse,“ erster Berichte der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien“ der „Union internationale de Chimie“ (Leipzig, 1938), S. 322.

Über die unregelmässige Reihe von kolloiden Lösungen durch Elektrolyten. VIII. Schlussmitteilung. Über den Mechanismus und die Spezifität der unregelmässigen Reihe von HgS-Sol.

Von Naoyasu SATA und Sigeru ITÔ.

(Eingegangen am 21. Dezember 1942.)

Einleitung: Erstens um die Erscheinung der unregelmässigen Koagulationsreihe, die bis jetzt an verschiedenen voneinander unabhängigen Fällen gefunden waren, in einer einfachen, allgemeinen Erklärung zusammenzufassen; zweitens, um von dem Mechanismus des Peptisierens, Stabilisierens, Koagulierens und Umladens, welche die grundsätzlichen Erscheinungen der kolloiddispersen Systeme sind, ein deutliches Bild zu geben, haben wir die unregelmässige Reihe von HgS-Sol durch AgNO_3 von allen Seiten untersucht. Die bisher gefundenen Beispiele der unregelmässigen Reihe könnte man vielleicht folgender Weise klassifizieren.

(A) Die Koagulation von Mastix-, Au-, Pt-Sol usw. durch leicht hydrolysierende Salze mit hochwertigen Kationen, wie FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ usw.⁽¹⁾.

(B) Die Koagulation von Fe_2O_3 -Sol durch NaOH bzw. Na_2HPO_4 .⁽¹⁾

(C) Die Koagulation von HgS-Sol durch AgNO_3 .⁽²⁾

Von (A) und (B) wurde die Untersuchung schon oft angestellt und über ihren Mechanismus eine Erklärung abgegeben, während das Beispiel (C) seit dem Experiment von Freundlich und Schucht noch nicht eingehend untersucht wurde. Das ist der Grund, warum wir sie als unseren Versuchsgegenstand gewählt haben.

Noch dazu scheint die Möglichkeit des Eintretens komplizierter Nebenerscheinungen wie Hydrolyse, chemische Reaktion usw. in diesem Fall (C) äusserst gering zu sein, was zum Studium des kolloidwissenschaftlichen Mechanismus vom experimentellen Standpunkt aus am bequemsten ist. Zuerst wird eine ganz kurze Übersicht aller bisheriger Versuche wiedergegeben.

(1) Die Untersuchung der unregelmässigen Reihe von HgS-Sol aus verschiedenen Ausgangsmaterialien⁽³⁾.

Zusammenfassung: Kolloidwissenschaftlich ist die Rolle beigemischter fremder Ionen in Lösung sowie in diffusen Gouy-Schichten der Teilchen sehr wichtig⁽⁴⁾. Um den Einfluss beigemischter fremder Ionen auf die unregelmässige Reihe zu zeigen, wurden die Koagulationen der HgS-Sole, die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellt worden sind, verglichen. Aus $\text{Hg}(\text{CN})_2$; HgSO_4 und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ stammende HgS-

(1) H. R. Kruyt und J. van der Spek, *Kolloid-Z.*, **25**(1919), 17.

(2) H. Freundlich und H. Schucht, *Z. physik. Chem.*, **85**(1913), 641.

(3) N. Sata und S. Ito, dieses Bulletin, **16**(1941), 139.

(4) H. Freundlich, „Kapillarchemie“ (Leipzig, 1932), Bd. II, S. 89.

Sole zeigen fast die gleichen Koagulationskurven unregelmässiger Reihe vor sich.

Mit anderen Worten, das Vorhandensein einer kleinen Menge fremder Ionen zeigt keinen Einfluss auf die unregelmässige Reihe.

(2) Über die Rolle des H_2S und den Reinheitsgrad des HgS -Sols auf dessen unregelmässige Reihe⁽⁵⁾.

Zusammenfassung: Wenn die Fremdionen in diffusen Schichten ohne Einfluss sind, muss die Wirkung des Stabilisators, d.h. des H_2S , demnächst nachgeprüft werden. Bei der Herstellung des HgS -Sols kommt das H_2S zweimal zur Reaktion. Und zwar erstens, rein chemisch, um HgS niederzuschlagen, und zweitens kolloidchemisch, um den HgS -Niederschlag zu peptisieren oder zu dispergieren. Das H_2S ist unentbehrlich zum Stabilisieren von HgS -Teilchen. Und obwohl der Stabilität schädliche Fremdionen deutlich nachweisbar vorhanden sind, wenn dazu eine entsprechende, genügende Menge H_2S zugegeben wird, halten sich die Teilchen beständig. Andererseits erhält man trotz genügend gereinigtem HgS -Niederschlag nur ein unbeständiges Sol, wenn H_2S zu wenig vorhanden ist. Auf die unregelmässige Reihe lässt sich aber in allen Fällen gar kein Einfluss erkennen. Das HgS -Sol, welches aus dem HgS -Niederschlag, der im Quarz-Gefäss über ein Jahr (400 Tage) durch Kochen und Dekantieren gereinigt worden ist⁽⁶⁾, hergestellt wurde, zeigt noch deutlich die unregelmässige Reihe. Daraus ergab sich der Schluss, dass die unregelmässige Reihe weder durch oberflächliche Reaktion der Teilchenoberfläche noch durch Elektrolyt verursacht wird.

(3) Über die Bedingung bei der Ausführung der Koagulationsversuche mit besonderer Berücksichtigung der Wirkung von Ultraschall⁽⁷⁾.

Zusammenfassung: Um die Resultate der Koagulationsversuche quantitativ und auch reproduzierbar zu erhalten, ist die Auswahl und Fixstellung geeigneter Versuchsbedingung unbedingt nötig. Zum Mischen des Sols mit der Elektrolyt-Lösung z.B. genügt ein leises Umdrehen des Probiergläschens vollkommen. Zu kräftiges Umschütteln oder die Beschallung von Ultraschall ruft manchmal eine unerwartete mechanische Koagulation hervor.

(4) Die vergleichenden Versuche der Koagulationskurven verschiedener Sulfid-Sole⁽⁸⁾.

Zusammenfassung: Durch obenstehende Versuche hat sich herausgestellt, dass die Oberflächenstruktur, Struktur diffuser Schicht, Verunreinigung oder Fremdionen in der Lösung usw. zur unregelmässigen Reihe kaum etwas zu tun haben kann. Wir haben darauf das Verhalten ähnlich konstruierter Sulfid-Sole nachgeprüft, und zwar wurden die Koagulationskurven der mit HgS -verwandten CdS -, ZnS - und As_2S_3 -Sol verglichen, welche nach ganz gleicher Methode hergestellt sind.

Trotz der Verwandtschaft Teilchen-bildender Substanzen sowie der

(5) N. Sata und S. Ito, dieses Bulletin, 17(1942), 4.

(6) Noch unveröffentlichter Versuch von uns.

(7) N. Sata und S. Ito, dieses Bulletin, 17(1942), 56.

(8) N. Sata und S. Ito, dieses Bulletin, 17(1942), 309.

Ähnlichkeit als Kolloidlösung, keinem Sulfid-Sol ausser HgS-Sol, findet sich die unregelmässige Reihe mit AgNO_3 vor.

(5) Die Adsorptionsversuche von AgNO_3 an Sulfid-Niederschlägen⁽⁹⁾.

Zusammenfassung: Die obenausgeführten Versuche führten uns zuletzt dazu, die Ursache der unregelmässigen Reihe in irgendwelchem unmittelbaren Verhalten zwischen Teilchenbildender Substanz und AgNO_3 zu suchen. Als solches Verhalten kommt die Adsorption in erster Reihe in Frage. Es ist auch daher wichtig, weil der erste Schritt der Koagulation mit der Ionenadsorption beginnt. Daraus erklärt sich, dass die Adsorption von AgNO_3 an HgS- und As_2S_3 -Niederschlag voneinander ganz anderer Natur ist und zwar ist sie an HgS apolar, hingegen an As_2S_3 polar, und lässt sich die Austauschadsorption erkennen.

Diskussion des Mechanismus.

(i) Allgemeines: Aus den erhaltenen Versuchsergebnissen möchten wir besonders darauf aufmerksam machen, dass diese Erscheinung von dem Vorhandensein fremder Ionen in diffuser Schicht der Teilchen sowie in der Lösung nicht abhängig ist, und dass sie ausser HgS-Sol, mit ihm verwandtes Sulfid-Sol nicht zu erkennen ist. Es lässt sich also daraus schliessen, dass die unregelmässige Reihe nicht eine allgemeine Erscheinung einer Gruppe kolloider Lösungen ist, sondern mehr ein zufälliges Ereignis, welches nur bei ganz speziellen Kombinationen eines Sols mit einem Elektrolyt stattfindet. Dass man zwischen anfangs genannten zahlreichen Beispielen (A), (B) und (C) keine systematische Beziehung finden kann, unterstützt einerseits diesen Gedanken.

Deswegen, können wir in unsrem Fall, nur den Mechanismus der unregelmässigen Reihe von HgS-Sol durch AgNO_3 und die Spezifität derselben diskutieren.

(ii) Der Koagulationsmechanismus in der unregelmässigen Reihe: Zur Überlegung des Mechanismus, musste in erster Linie beachtet werden, dass die erste Koagulation in allen Fällen bei sehr kleinen Elektrolytkonzentrationen (0.1→0.01 millimol/l und noch weniger) statt hat, was als einziger allgemein übereinstimmender Punkt in obengenannten zahlreichen Beispielen gilt.

Wenn bei genügend kleiner Elektrolytkonzentration die 1-Koagulation stattfindet, dazu wirkende Ionen, welche eigentlich noch mehr befähigt sind adsorbiert zu werden, mit zunehmender Elektrolytkonzentration weiter adsorbiert, so dass endlich die anfängliche Ladung der Teilchen überwiegt, so entstehen hier die umgeladenen, beständigen Teilchen, welche das System zum 2-stabilen Gebiet überführt. Ein typisches Beispiel solcher Art unregelmässiger Reihe finden wir bei der Koagulation von As_2S_3 -Sol durch Strychininnitrat, die H. Freundlich untersucht hat⁽¹⁰⁾. In Abb. 1 sind die Adsorptionskurve und die entsprechende Koagulationskurve unregelmässiger Reihe zusammengestellt.

(9) N. Sata und S. Ito, dieses Bulletin, **18**(1943), 131.

(10) H. Freundlich, Z. physik. Chem., **73**(1910), 385.

Oben sind die Adsorptionskurven einiger organischer Elektrolyten an As_2S_3 -Niederschlag angegeben, in denen die unregelmässige Reihe nur mit Strychininnitrat zu erkennen ist. Die Zahlen in Klammern sind die Koagulationswerte betreffender Elektrolyte. Unten ist die unregelmässige Koagulationskurve von As_2S_3 -Sol durch Strychininnitrat angegeben. Wie erwähnt, tritt die 1-Koagulation bei sehr kleiner Elektrolytkonzentration hervor, wo die Adsorption noch weit von der Sättigung ist. Mit anderen Elektrolyten, bei denen die unregelmässige Reihe nicht zu erkennen ist, geschieht die Koagulation erst bei dem Sättigungspunkt der Adsorptionskurve oder in seiner Nähe.

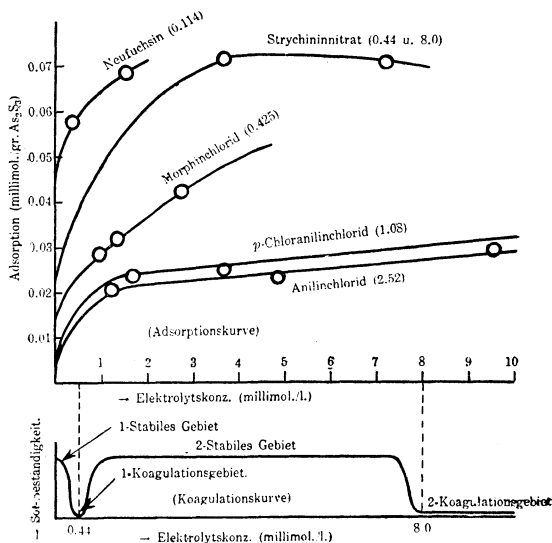


Abb. 1.

Daraus muss man verstehen, dass die 1-Koagulation bei der unregelmässigen Reihe nicht nur von einfacher Ladungsneutralisation durch Ionenadsorption verursacht worden ist, sondern über einen ausserordentlichen kleinen 1-Koagulationswert ein besonderer Mechanismus vorzuschlagen ist. Aber man darf wenigstens annehmen, dass zum Eintreten der 1-Koagulation bei sehr kleiner Elektrolytkonzentration, die aktiven Ionen jedenfalls stark adsorbierend sein müssen. Stark adsorbierend wurden vorerst genannt die hochwertigen Ionen, dementsprechend wurden manche Beispiele unregelmässiger Reihe gefunden mit den Elektrolyten hochwertiger Ionen, wie Al, Fe, Th usw.

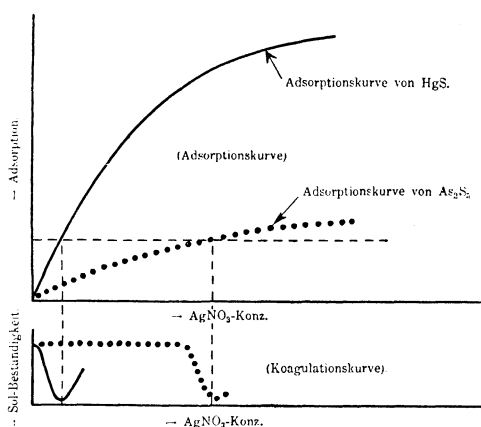


Abb. 2.

Um sich von diesem Gedankengang experimentell zu überzeugen, wurde der letzte Adsorptionsversuch ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen ganz das Gegenteil, namentlich, die Adsorption durch As_2S_3 ist in der Intensität nicht nur viel stärker als durch HgS , sondern

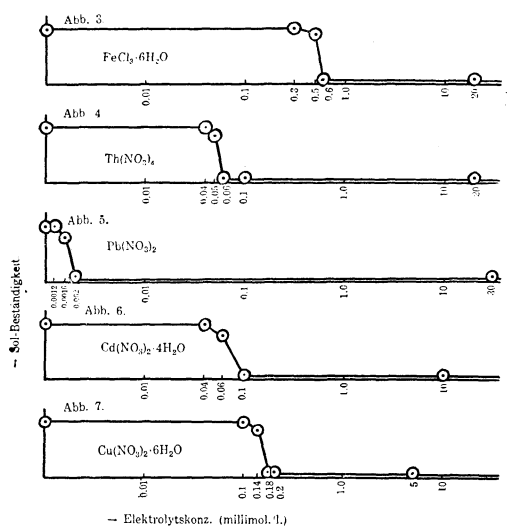
Käme bei der Adsorption und Koagulation von Sulfid-Sole ein ähnliches Verhalten vor, so könnte man die Adsorptionskurve und Koagulationskurve von HgS und As_2S_3 , von denen nach unserem Versuch nur das vordere die unregelmässige Reihe erkennen lässt, schematisch wie Abb. 2 bezeichnen.

in ihrer Natur ganz anders und zwar mit As_2S_3 ist die Adsorption polar, d.h. es findet eine Austauschadsorption statt. Man könnte dadurch wenigstens soweit annehmen, dass die 1-Koagulation der unregelmässigen Reihe mit viel zu kleiner Elektrolytkonzentration geschieht, dass sie nur auf eine einfache Ladungsneutralisation durch Ionenadsorption zurückgeführt werden darf.

Aber für die unregelmässige Reihe ist nur ein sehr kleiner 1-Koagulationswert noch nicht ausreichend und keine genügende Bedingung. Mit anderen Worten, die hochwertigen Ionen verursachen sicher oft die unregelmässige Reihe, aber nicht immer. Zur Ergänzung haben wir noch die Koagulationskurve des HgS -Sols untersucht mit hochwertigem $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und mit AgNO_3 verwandte $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Elektrolyt. Die Ergebnisse finden sich in

Abb. 3–7, woraus zu erkennen ist, dass die unregelmässige Reihe trotz des sehr kleinen 1-Koagulationswertes, wegen hoher Kationenwertigkeit und anderen Ursache, in keinem Fall zum Vorschein kommt.

So möchten wir konstatieren, dass zur unregelmässigen Reihe die 1-Koagulation nicht nur bei sehr kleiner Elektrolytkonzentration, sondern dass sie auch unter solcher Bedingung stattfinden müsse, die leicht zum 2-stabilen Gebiet übergehen könnte. (Siehe Abb. 1). Als solches Bedingung könnte man sich z.B. vorstellen, wenn die Koagulation ohne Zusammenballen der Teilchen angenommen würde. Bei 1-Koagulations-



gebiet setzen sich also die Teilchen nur durch die Änderung in der Teilchenoberfläche und seinen diffusen Schichten, ohne miteinander zusammenzuballen, d.h. jedes für sich voneinander einzeln separat, ab. Wie aus dem Adsorptionsversuch zu ersehen ist, behalten die Teilchen in dieser Elektrolytkonzentration noch genügende Adsorptionsfähigkeit. Wenn, mit zunehmender Elektrolytkonzentration, an den Teilchen genügende Ionen adsorbiert werden und die vorherige Ladung der Teilchen dadurch überwiegte, würde das Entstehen umgeladener, stabiler Teilchen und infolgedessen der Übergang des 1-Koagulationsgebietes zum 2-stabilen Gebiet verständlich sein. Gewöhnlich findet aber bei der Elektrolytkoagulation mit der Ladungsneutralisation meistens das Zusammenballen der Teilchen statt, die sich als Teilchen-Aggregat oder als das Koagulum absetzen. Dieses Koagulum lässt sich selbstverständlich nicht leicht nur durch einfache Ionenadsorption wieder zu beständigen einzelnen primären Teilchen dispergieren.

Mit anderen Worten, um ein Koagulum zu einer beständigen Suspen-

sion zu überführen, wird eine zwei-stufige Behandlung verlangt, namentlich das Dispergieren und Stabilisieren.⁽¹¹⁾

Unserer Meinung nach können infolge dieser Umstände alle hochwertigen Ionen nicht immer die unregelmässige Reihe verursachen, trotzdem sie einen sehr kleinen 1-Koagulationswert ergeben.

(iii) Über die Spezifität der unregelmässigen Reihe von HgS-Sol durch AgNO₃.

Über die Spezifität, nämlich die Tatsache, dass die unregelmässige Reihe von HgS-Sol nur mit AgNO₃ als Elektrolyt zu erkennen ist, sollen zuletzt einige Erklärungen folgen.

Es ist schon bemerkenswert, dass Ag-Ionen trotz ihrer Einwertigkeit einen sehr kleinen Koagulationswert ergeben, nicht nur an HgS-Sol, sondern auch an anderen vielen negativ-geladenen Solen⁽¹²⁾. Die Gründe dafür können wir vielleicht darin finden, dass das Ag-Ion in der elektrischen Spannungsreihe (Zn-Cd-Sn-Pb-W-Fe-Bi-Sb-Cu-Ag-Au-Th-Pt)⁽¹³⁾ einen höheren Platz einnimmt und kolloidwissenschaftlich stark adsorbierbar ist. (Ag>Hg>Cu>Pb>Zn)⁽¹⁴⁾. Die starke desinfektierende Wirkung der Ag- oder Hg-Ionen ist auch somit verständlich.

Ausserdem ist es wohl bekannt, dass alle mit H₂S-stabilisierten Sulfid-Sole mit einer Formel:

$[x\text{MeS}.y\text{H}_2\text{O}]\text{HS}^-$ ausgedrückt werden und dass sie mit einem Elektrolyt MeX eine Art Austauschadsorption folgenderweise ereignen werden⁽¹⁵⁾. $[x\text{MeS}.y\text{H}_2\text{O}]\text{HS}^- + \text{MeX} = [x\text{MeS}.y\text{H}_2\text{O}]\text{MeS} + \text{HX}$.

Die Gleichung zeigt, dass das anfangs neutrale Sol nach Elektrolythinzufügen sauer wird. Beim Fall von HgS-Sol, durch Zusatz von AgNO₃, wird HNO₃ befreit. Carr und Freundlich⁽¹⁶⁾ haben neulich bestätigt, dass die Adsorbierbarkeit der H-Ionen einer Säure stark erhöht wird durch gemeinsames Vorhandensein eines Salzes dieser Säure. In Abb. 8 wurden die Adsorptionskurven übertragen.

Diese Resultate könnten auch als eine Ursache sehr

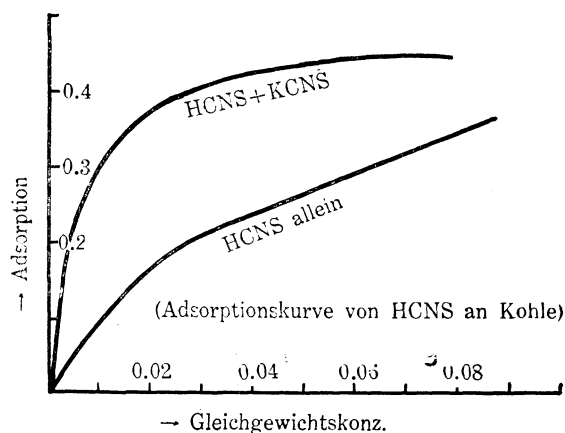


Abb. 8.

(11) P. P. von Weimarn, *Kolloid-Z.*, **4**(1909), 127; **37**(1925), 151; *Kolloid-Beihfte*, **1**(1910), 105; „Kolloides und kristalloides Lösen und Niederschlagen, Bd. II, S. 541-638, Kyoto (1921).

(12) *loc. cit.* „Kapillarchemie“ II, S. 122; H. Freundlich, *Z. physik. Chem.*, **73**(1910), 386.

(13) H. Buxton und P. Schaffer, *Z. physik. Chem.*, **57**(1907), 49.

(14) Morawitz, *Kolloid-Beihfte*, **1**(1910), 329; *loc. cit.* „Kapillarchemie“ I, S. 323.

(15) *loc. cit.* „Kapillarchemie“, II, S. 130.

(16) C. Carr und H. Freundlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**(1941), 693.

kleines Koagulationswertes von AgNO_3 an HgS -Sol gezählt werden, obwohl sie für alle Sulfid-Solen allgemein sind.

Die obengeschilderten Tatsachen ergeben nur noch die sekundäre, mittelbare Überzeugung über die Spezifität. Aber hier möchten wir als einen unmittelbaren Grundzug die Tatsache hervorheben, dass die Löslichkeit von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ im Vergleich mit verwandten Verbindungen sehr klein ist; namentlich die Löslichkeit von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ in Wasser wurde gefunden über 50 g in 100 g Lösung⁽¹⁷⁾, dahingegen $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ sich kaum 1 g unter gleicher Bedingung löst⁽¹⁸⁾. Somithin lässt sich die grosse Affinität zwischen Hg und NO_3 verstehen. Nun stellen wir uns einmal vor, dass AgNO_3 zum HgS -Sol hinzugefügt wird. Weil das Sol negativ-geladen ist, werden kolloidchemisch Ag-Ionen als koagulierende Ionen adsorbiert und NO_3 -Ionen in diffuser Schicht oder in Lösung zurückbleiben. In diesem Fall könnte man nach obenerwähntem Löslichkeitsverhalten die Tendenz erwarten, dass Ag-Ion mit Hg chemisch sich bindet. Obwohl aus dem Ladungssinne NO_3 -Ionen zum negativ-geladenen HgS -Teilchen stabilisierend wirken sollen, könnte ihre Affinität zu Hg des HgS -Teilchens die Komprimierung diffuser Schichten und irgendeinen anderen Einfluss auf die dielektrische Natur derselben verursachen, was sicher auf die Kolloidteilchen koagulierend wirken würde.

Jedenfalls können wir nur schliessen, dass obengenannte mannigfaltige Möglichkeiten der Bedingungen ganz zufällig bei der Kombination "HgS-Sol und AgNO_3 " übereingestimmt haben, so dass die unregelmässige Reihe hervorgerufen wurde. Die Schwierigkeit, die unregelmässige Reihe verschiedener Arten in eine einfache allgemeine Regel zusammenfassen liegt somit darin, dass die Erscheinung der Koagulation viel komplizierter sein mag, als dass man sie immer nur mit dem einfachen Problem der Ladungsneutralisation, des Zusammenstosses usw. behandeln kann.

Zusammenfassung.

(1) Der Mechanismus und die Spezifität der unregelmässigen Reihe von HgS -Sol durch AgNO_3 kam zur Diskussion.

(2) Als einzige Eigentümlichkeit der unregelmässigen Reihen verschiedener Arten wurde gefunden, dass sie einen sehr kleinen 1-Koagulationswert ergeben.

(3) Die hochwertigen Ionen, die gewöhnlich einen sehr kleinen Koagulationswert ergeben, verursachen manchmal die unregelmässige Reihe, aber nicht immer.

(4) Die 1-Koagulation bei der unregelmässigen Reihe muss ausserdem unter solcher Bedingung stattfinden, dass sie leicht zum 2-stabilen Gebiet überführt werden kann mit zunehmender Elektrolytkonzentration.

(5) Solche Bedingung könnte man z.B. Vorbildern bei der Koagulation ohne Zusammenballen der Teilchen.

(17) Seidell, "Solubilities of inorganic and organic Compounds," New York, (1919).

(18) Unveröffentlichter Versuch von uns.

(6) Die Spezifität der unregelmässigen Reihe von HgS-Sol mit AgNO_3 wurde zur kleinen Löslichkeit von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ zurückgeführt.

(7) Es wurde darauf aufmerksam gemacht, dass die Erscheinung der Koagulation viel komplizierter zu sein scheint, als dass man sie immer nur als einfaches Problem der Ladungsneutralisation, des Zusammenstosses usw. behandeln kann.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka
und Siomi Institut für Physikalische und
Chemische Forschung.*

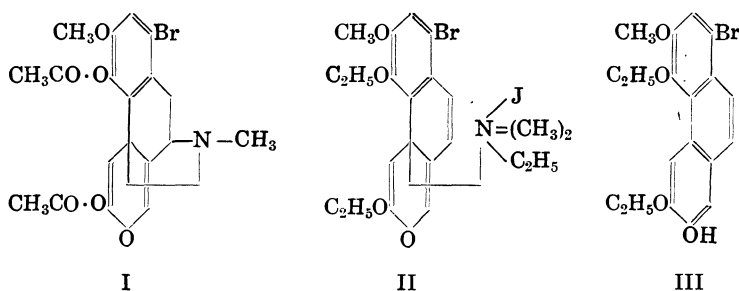
Über den Abbau von 1-Brom-diacetyl-dehydrosinomeninon mit Diäthyl-sulfat und Alkali.⁽¹⁾

Von Kakuji GOTO, Tatsuo ARAI und Masanobu NAGAI.

(Eingegangen am 8. Januar 1943.)

Diese Arbeit bezweckt die Nachprüfung von der vorgeschlagenen Formel (I) von 1-Brom-diacetyl-dehydro-sinomeninon durch den Abbau mit Diäthyl-sulfat und Alkali.

Nach dem Beispiel⁽²⁾, das mit Dimethyl-sulfat und Alkali ausgeführt worden war, wurde das Jodmethylat von der Substanz I mit Diäthylsulfat und Alkali in das Jodäthylat von einer des-*N*-methyl-diäthylbase umgewandelt, dem, wenn unsere Meinung richtig wäre, die Formel II zukommen würde.



Diese Auffassung wurde durch den Abbau von der Substanz II bestätigt. Dieses Jodmethylat hat nämlich bei der Desaminierung ein Brom-methoxy-diäthoxy-oxy-phenanthren (III) von Schmp. 148° gegeben. Die Konstitution dieses Phenanthrens wurde dadurch bewiesen, dass dessen methylierte Produkt mit 1-Brom-diäthyl-sinomenol und dessen äthylierte Produkt mit 1-Brom-3-methoxy-4,6,7-triäthoxy-phenanthren völlig übereinstimmten. Da diese beiden Phenanthrene durch den Abbau von 1-Brom-sinomenin bzw. 1-Brom-sinomeninon mit Diäthyl-sulfat und Alkali leicht erhältlich sind,⁽³⁾ so gibt es keinen Zweifel dass in Phenanthren (III) die freie Oxygruppe in 7 und folglich in der originalen Substanz (I) die Ketongruppe auch in 7 steht. Also ist die Richtigkeit der Formel I nicht nur theoretisch sondern auch experimentell endgültig bewiesen.

Bei dieser Untersuchung wurde auch (+)-des-*N*-Methyl-1-brom-diäthyl-dehydro-sinomeninon-jodäthylat aus (–)-Dihydrothebainon dargestellt, seine Eigenschaften geprüft und mit dem (–)-Jodäthylat racemisiert. Der Abbau wurde aber unterlassen, weil nach bisherigen Er-

(1) LV. Mitteilung über Sinomenin.

(2) Dieses Bulletin, **17**(1942), 439.

(3) LIV. Mitteilung, Dieses Bulletin, **18**(1943), 120.

fahrungen die optischen Antipoden dieser Reihe sich stets in derselben Weise abbauen lassen.

Versuche.

(-)-des-N-Methyl-1-brom-4,6-diäthyl-dehydro-sinomeninon-jodäthylat (II). Die beste Arbeitsweise ist folgende: man löst 2 g 1-Brom-4,6-diacetyl-dehydro-sinomeninon-jodmethylat (I) in 10 ccm heissem Wasser, versetzt mit 5 ccm Diäthyl-sulfat auf einmal und neutralisiert die Lösung mit tropfenweiser Zugabe von 5 ccm 30 proc. Natronlauge unter starker Schüttelung. Die Lösung erwärmt sich, aber die Reaktion wird durch zeitweisen Eintauch des Kolbens in Wasserbad von 85°–90° befördert. Die Äthylierung wird noch zwei Male mit je 3 ccm und 2 ccm Diäthyl-sulfat und den entsprechenden Mengen Alkali wiederholt. Als das Diäthyl-sulfat vollständig verschwunden ist, so gibt man 4 g Kaliumjodid zu der Lösung und kühlt sie in Eiswasser ab. Nach zwei Stunden, wird das Diäthyljodäthylat (II) gesammelt und aus Wasser umgelöst. Schmp. 213°. Ausbeute 1 g (45% d.T.). Halochromie in konz. Schwefelsäure tiefblau. Gefunden: C, 49.03; H, 5.40; N, 2.77; CH_3O , 5.02; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 14.57. Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{NBrJ}$ (618): C, 48.53; H, 5.34; N, 2.27; CH_3O , 5.02; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 14.56%. Spec. Drehung: Subst.=0.1195 g; 80 proc. Methanol=10 ccm; 1 dm-Rohr; $\alpha = -2.23^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{33} = -186.6^\circ$.

(+)-des-N-Methyl-1-brom-4,6-diäthyl-dehydro-sinomeninon-jodäthylat (II). Darstellung wie oben, aber nur aus (-)-1-Brom-sinomeninon.⁽⁴⁾ Schmp. 213°. Spec. Drehung: Subst.=0.1186 g; 80 proc. Methanol=10 ccm; 1 dm-Rohr; $\alpha = +2.24^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{33} = +188.8^\circ$.

d,l-Jodäthylat (II). Die beiden obigen Lösungen, die für optische Messung angewandt worden waren, wurden vereinigt, und teilweise abgedampft. Flache Prismen. Schmp. 213° $\alpha = \pm 0^\circ$.

Hofmannscher Abbau. 1-Brom-3-methoxy-4,6-diäthoxy-7-oxo-phenanthren. (III). 3 g des-N-Methyl-diäthyl-1-brom-dehydro-sinomeninon-jodäthylat samt 20 ccm 50 proc. Alkohol und 10 ccm 33 proc. Natronlauge in einen Erlenmeyerschen Kolben beschickt und der Kolben in einem kochenden Wasserbad eingetaucht. Sofort begann eine reichliche Entwicklung von Amingeruch, die nach einer halben Stunde völlig aufhörte. Die Lösung wurde von der harzigen Masse getrennt und mit 145 ccm Wasser verdünnt. Die harzige Masse wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und mit der obigen Lösung vereinigt. Die abfiltrierte Lösung wurde angesäuert (viel Niederschlag) und mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand kristallisierte sofort in Prismen. Schmp. 148° (ebenso aus Eisessig). Ausbeute 260 mg. Aufarbeitung des unlöslichen Teils gab noch 120 mg. Ausbeute also 15% d.T. Eisenchloridreaktion grün in Methanol.

Rotbraune Halochromie in konz. Schwefelsäure, die beim Verdünnen mit Wasser entfärbt. Gefunden: C, 58.45; H, 4.77; CH_3O , 7.87; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 22.86. Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Br}$ (391): C, 58.31; H, 4.85; CH_3O , 8.01; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 23.26%.

Methyl-äther. Dargestellt mit Dimethyl-sulfat und Alkali in 50 proc. Alkohol. Schmp. 126° (Auch Mischprobe mit 1-Brom-diäthyl-sinomenol aus 1-Brom-sinomenin)⁽⁵⁾. Ausbeute quantitativ.

Äthyl-äther. Darstellungsweise wie oben. Ausbeute quantitativ. Schmp. 106° (Auch Mischprobe mit 1-Brom-3-methoxy-4,6,7-triäthoxy-phenanthren aus 1-Brom-sinomeninon)⁽⁶⁾.

Benzoyl-ester. Dargestellt in Pyridin mit Benzoyl-chlorid. Schmp. 119° (aus Äthanol). Auch nach Schotten-Baumann erhältlich (Ausbeute schlecht). Gefunden: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ -, 20.94. Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{Br}$ (495): $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ -, 21.21%.

(4) Schöpf u.a., Ann., **492**(1932), 213.

(5) LIV, Mitteilung, dieses Bulletin, **18**(1943), 120.

Acetolyse. 1-Brom-3-methoxy-4,6-diäthoxy-7-acetoxy-phenanthren. 2.5 g Brom-diäthyl-jodäthylat (II) wurden mit 2.5 g Na-acetat und 50 ccm Essig-anhydrid 7 Stn. gekocht. Nach Verjagen des Anhydrides i.V., wurde der Rückstand in Methanol gelöst, in Wasser eingegossen und mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand kristallisierte sofort. Prismen aus Äthanol. Schmp. 121°. Ausbeute 0.81 g (30% d.T.). Gefunden: C, 58.58; H, 4.74. Berechnet für $C_{21}H_{21}O_5Br$ (433): C, 58.20; H, 4.85%.

Entbromte Phenanthrene. A. 3-Methoxy-4,6-diäthoxy-7-oxy-phenanthren. Das entsprechende 1-Brom-phenanthren wurde in Methanol mit $BaSO_4 \cdot Pd$ -Katalysator reduziert. Umlösbar aus Methanol. Schmp. 134°. Beilstein-Reaktion negativ. Eisenchlorid-Reaktion grün. Gefunden: C, 72.82; H, 6.13. Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4$ (312): C, 73.08; H, 6.41%.

B. Diäthyl-sinomenol. Dargestellt entweder durch Methylieren von A oder durch katalytische Reduzierung von 1-Brom-diäthyl-sinomenol. Schmp. 79° (aus beiden Quellen; auch die Mischprobe). Gefunden: C, 73.03; H, 7.06. Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4$ (326): C, 73.59; H, 6.44%.

C. 3-Methoxy-4,6,7-triäthoxy-phenanthren. Dargestellt durch Äthylieren von A mit Diäthyl-sulfat und Alkali in 50 proc. Alkohol. Schmp. 118° (Sintern ab 108°). Gefunden: C, 73.79; H, 6.92. Berechnet für $C_{21}H_{24}O_4$ (340): C, 74.12; H, 7.06%.

D. 3-Methoxy-4,6-diäthoxy-7-benzoyloxy-phenanthren. Erhalten entweder durch Benzoylieren von A oder durch katalytische Reduzierung von dem entsprechenden 1-Brom-phenanthren. Schmp. 108° (aus beiden Quellen; auch die Mischprobe). Gefunden: C, 75.12; H, 5.85. Berechnet für $C_{26}H_{24}O_5$ (416): C, 75.00, H, 5.77%.

E. 3-Methoxy-4,6-diäthoxy-7-acetoxy-phenanthren. Dargestellt durch Acetylieren von A mit Essiganhydrid. Schmp. 114°. Gefunden: C, 71.03; H, 6.23. Berechnet für $C_{21}H_{22}O_5$ (354): C, 71.19; H, 6.21%.

5. Isomerische Brom-trimethoxy-äthoxy-phenanthrene. Abbau von des-N-Methyl-dimethyl-1-brom-dehydro-sinomeninon-jodmethylat⁽⁶⁾ ist besser wie unten auszuführen. Das Gemisch: 1 g dieses Jodmethylat, 20 ccm 50 proc. Äthanol und 10 ccm 33 proc. NaOH wurde eine halbe Stunde in kochendem Wasserbad erwärmt. Die Ausbeute an 1-Brom-3,4,6-trimethoxy-7-oxy-phenanthren (Schmp. 162°) ist dann 257 mg (40% d.T.). Das alkali-unlösliche, N-freie Produkt wurde nicht hier begegnet, so dass das Produkt vom Schmp. 178° sekundär im Laufe des Abbaues bei höherer Temperatur gebildet worden sein muss.

1-Brom-3,4,6-trimethoxy-7-äthoxy-phenanthren. Dargestellt durch Äthylieren des obigen Phenanthrens mit Diäthyl-sulfat und Alkali in 50 proc. Äthanol. Prismen aus Methanol. Schmp. 160°. Keine Eisenchlorid-Reaktion. Rotbraune Halochromie in konz. Schwefelsäure schlägt nach kurzer Zeit grün um. Gefunden: CH_3O , 23.90; C_2H_5O , 11.57. Berechnet für $C_{19}H_{19}O_4Br$ (391): CH_3O , 23.78; C_2H_5O , 11.51%.

3,4,6-Trimethoxy-7-äthoxy-phenanthren. Dargestellt durch katalytische Entbromung von dem obigen, äthylierten Phenanthren. Schmp. 103° (aus Methanol). Gefunden: C, 72.58; H, 6.52. Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4$ (312): C, 73.08; H, 6.41%.

1-Brom-3,4,7-trimethoxy-6-äthoxy-phenanthren. Dargestellt durch Äthylieren von dem entsprechenden 6-Oxy-phenanthren⁽⁷⁾ in 75 proc. Äthanol mit Diäthyl-sulfat und Alkali. Prismen. Schmp. 132°. Gefunden: CH_3O , 24.09; C_2H_5O , 11.66. Berechnet s. o.

3,4,7-Trimethoxy-6-äthoxy-phenanthren. Entsteht durch katalytische Entbromung des obigen Brom-phenanthrens. Gereinigt über Pikrat. Schmp. 90°. Gefunden: C, 72.62; H, 6.87. Berechnet s. o.

(6) Dieses Bulletin, 17(1942), 443.

(7) Dieses Bulletin, 17(1942), 306.

Nachträglich sei hier eine schnelle Methode für Gewinnung von 1-Brom-3,4,7-methoxy-6-oxy-phenanthren kurz erwähnt. 1-Brom-sinomenin wird zuerst mit Dimethyl-sulfat und Alkali unter 15° methyliert und durch Zusatz von Kaliumjodid ins 1-Brom-methyl-sinomenin-jod-methylat umwandelt. Schmp. 253° . Ausbeute gut. Dieses Jodmethylat wird in 50 proc. Äthanol gelöst und mit 33 proc. Natronlauge fünf Minuten bei 100° erwärmt. Als man diese Lösung mit Wasser verdünnt und mit Chloroform schüttelt, kristallisiert das Phenolat des Phenanthrens in Wasserschicht. Daraus gewinnt man das freie Oxy-phenanthren. Schmp. 134° . Ausbeute 90 mg d.h. 30%.

Die Microanalyse für C und H wurden grossenteils von Herrn T. Imai in Firma Takeda (Osaka) ausgeführt, dafür sprechen wir unseren besten Dank aus.

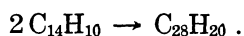
Kitasato Institut, Tokio.

Über den Reaktionsmechanismus der Dianthracenbildung aus Anthracen. I.

Von Mototaro SUZUKI.

(Eingegangen am 13. Januar 1943.)

Seit der Mitte des letzten Jahrhunderts ist es bereits bekannt, dass Anthracen beim Belichten in Dianthracen übergeht:



Eine Reihe von verschiedenen Forschern beschäftigten sich später mit dieser Umsetzung, deren Ergebnisse in Arbeiten von Weigert,^{(1) (2) (3) (4)} Volmer^{(5) (6) (7)} und ihren Mitarbeitern zusammengestellt sind.

Immerhin vermag man über die Erklärung des Mechanismus der genannten Umsetzung heute noch nichts Befriedigendes auszusagen. Daher erschien es von Interesse, die Dianthracenbildung vom Gesichtspunkt des Reaktionsmechanismus aus zu untersuchen. Im vorliegenden habe ich die Geschwindigkeit der Dianthracenbildung aus Anthracen in Toluollösung gemessen. Auf die daraus gefolgerten Erklärungen über den Mechanismus dieser Umsetzung möchte ich hier eingehen und hoffe, dass sie zur Aufklärung beitragen möchten.

-
- (1) Luther und Weigert, *Z. Phys. Chem.*, **51**(1905), 291; **53**(1905), 385.
 - (2) Weigert, *Ber.*, **42**(1909), 850.
 - (3) Weigert, *Z. Phys. Chem.*, **62**(1908), 485.
 - (4) Weigert, *Naturwissenschaften*, **15**(1927), 124.
 - (5) Volmer, *Ann. d. Phys.*, [4] **40**(1913), 775.
 - (6) Volmer und Riggert, *Z. Phys. Chem.*, **100**(1922), 502.
 - (7) Volmer und Suzuki, *Naturwissenschaften*, **23**(1935), 197.

Versuchsanordnung.

Lichtquelle, Lichtfilter und Aktinometrie. Als Lichtquelle wurde die Quarzquecksilberbogenlampe unter normalen Druck Riken B-Tyus von 65 v. Klemmspannung und 1.3 a. Gleichstrom verwendet, die von Riken (Institut für die Forschung der Physik und Chemie, Tokio.) geliefert war.

Die Intensität der Strahlung wurde immer doppelt kontrolliert, und zwar bestimmte man sie erstens durch die Zersetzung der Lösung von Uranyloxalat und zweitens noch photometrisch durch die Kaliumphotozelle. Die Uranyloxalatlösung besteht aus Oxalsäure 0.05 mol/l und Uranylsulfat 0.01 mol/l. Die Quantenausbeute der Zersetzung der Oxalsäure in dieser Lösung beträgt nach Leighton und Frobes⁽⁸⁾ bei 3660 Å. 0.458.

Nach Vorversuch gelang es festzustellen, dass die Intensität der Strahlung der Lampe zwischen 40 bis 100 Stunden vom Beginn des Betriebs fast konstant bleibt. Nach etwa 100-stündigem Betrieb wurde die Lampe von neuem mit sorgfältig gereinigtem Quecksilber wieder zum weiteren Gebrauch gefüllt. Auf diese Weise konnte man die Intensität der Strahlung mit der Genauigkeit von etwa 3% kontrollieren.

Bei der Messung mit monochromatischem Licht von 3660 Å. benutzte man den Lichtfilter, und zwar mit der Lösung von 0.007 g/l Nitrosodimethylanilin in Wasser mit Vorschaltung eines dunklen Kobaltglases⁽⁹⁾. Die zylinderförmige Filterküvette von 3 cm Höhe und 3.5 cm Durchmesser hat zwei Röhren, von denen eines das Einströmungs- und das andere das Ausströmungsröhr ist, wodurch die Filterflüssigkeit mit der Geschwindigkeit von 20 ccm/Stunde dauernd durchströmt; damit konnte man allerdings nur die Zersetzung der Filterflüssigkeit lediglich vermeiden. Das obere Ende der Küvette wurde mit einer Kobaltglasscheibe und die untere mit einer Quarzplatte gekittet, woskrecht die Bestrahlung aus der Lampe durch eine Sammellinse gesandt wurde (Fig. 1.). Beim Gebrauch dieses Filters war die Intensität aller sonstigen Liniengruppen mehr als 100 Mal geschwächer als die der 3660 Å. Liniengruppe. Das Vergleichsspektrum ist in der Fig. 2 gezeigt.

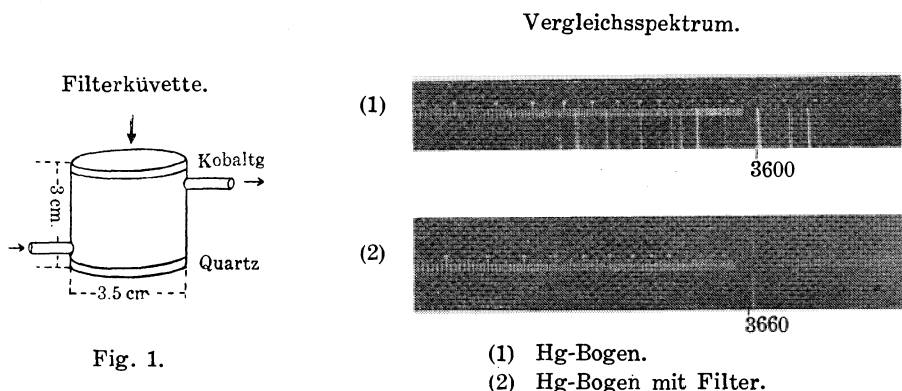


Fig. 2.

(8) Leighton und Forbes, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**(1930), 3191.

(9) Weigert und Kummerer, *Ber.*, **46**(1913), 1210.

Die aktinometrische Bestimmung der Lichtintensität mit der Uranyl-oxalatlösung geschah immer unter sonst gleichbleibenden Bedingungen der Bestrahlung und der Versuchsanordnung wie bei der Geschwindigkeitsmessung.

Reaktionsgefäß und optisches System. Das Reaktionsgefäß bestand aus einem zylinderförmigen Glasgefäß mit 20 cm Höhe und 3.5 cm Durchmesser. Das optische System, das aus einer Lichtquelle, zwei Sammellinsen, einer Filterküvette und einem Reaktionsgefäß bestand, wurde auf die Brennweite so reguliert, dass die Abbildung des Quecksilberbogens von der Lichtquelle sich gerade in der Mitte der Oberfläche der Reaktionslösung befand. Das Gefäß hielt man in einem Thermostat aus einer Dewarschen Flasche, wo eine bestimmte Temperatur herrschte. Das Volum der Flüssigkeit war immer 5 ccm bei beiden Reaktions- bzw. Aktinometrischen Lösungen. Im Laufe der Reaktion unternahm man die Photozellenkontrolle, die vorher mit Uranyloxalataktinometer sorgfältig geeicht wurde. Auf diese Kontrolle hin konnte man die Lichtintensität bis auf 2% genau bestimmen.

Analytisches. Die Menge des gebildeten Dianthracens wurde gewichtanalytisch bestimmt, indem man den auskristallisierten Dianthracenniederschlag in einem Goochtiegel abfiltrierte und im Trockenschrank auf 115° trocknete,⁽¹⁾⁽³⁾ bis das Gewicht konstant wurde. Gleichzeitig hat

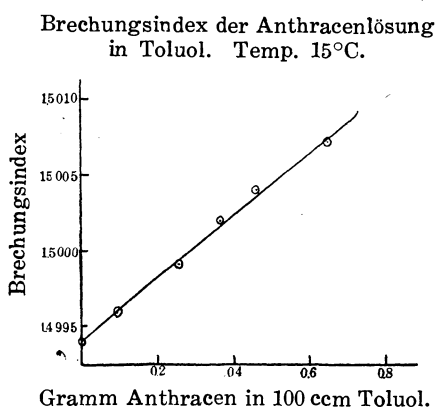


Fig. 3.

man auch die refraktometrische Methode benutzt, und zwar wurde der Brechungsindex der verschiedenen Anthracenlösung in Toluol mit Hilfe eines Pulfrich-Refraktometers im voraus bestimmt. Die gewonnene Kurve zeigte sich praktisch geradlinig (Fig. 3). Bei der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit filtrierte man den am Ende der Reaktion gebildeten Dianthracenniederschlag ab, worauf der Brechungsindex des Filtrats mit Hilfe des Refraktometers bestimmt wurde. Unter Benutzung der schon gewonnenen Kurve kann man gleich die in der Lösung vorhandene Menge des Anthracens bestimmen, daraus folgt

weiter die Berechnung der gebildeten Menge des Dianthracens. Die beiden Methoden stimmten befriedigend überein.

Reinigung der Materialien. Die Reinigung des Anthracens (Kahlbaum) geschah durch mehrmalige Umkristallisationen aus Toluol und noch wiederholte Sublimationen. Toluol wurde in gewöhnlicher Weise⁽¹⁰⁾ gereinigt. Die Reinheit der Materialien wurde durch Schmelz- bzw. Siedepunkt festgestellt.

Messresultate:

1. Die Abhängigkeit der gebildeten Menge des Dianthracens von

(10) Vanino, "Präparative Chemie", Bd. 2, 374, (1923).

der Belichtungszeit. Man bestrahlte die Anthracenlösung einer bestimmten Konzentration in Toluol. Die gebildete Menge des Dianthracsens ist lediglich proportional der Belichtungszeit, wie es aus der Tab. 1 und auch in Fig. 4 ersichtlich ist. Die Bedeutung der Zahlenwerte in der Tabelle ist ohne weitere Erklärung leicht verständlich.

Tabelle 1.

Bildung des Dianthracsens aus der Lösung bestimmter Anthracen-konzentration (A) in Toluol. Belichten ohne Filter Temp. 30°C.

(1) $A = 3.459 \times 10^{-2}$ mol/l Toluol.

t (Stunde)	D (mg)
8.0	1.7
15.0	2.4
18.0	2.9
24.0	4.0

(2) $A = 3.706 \times 10^{-2}$ mol/l Toluol.

t (Stunde)	D (mg)
11.5	1.2
20.0	2.0
32.0	3.6
49.0	5.3
72.0	7.5

t : Belichtungszeit in Stunde.
 D : Gebildete Menge des Dianthracsens in mg.

Dianthracenbildung aus der Lösung bestimmter Anthracen-konzentration in Toluol. Temp. 30°C. Ohne Filter.

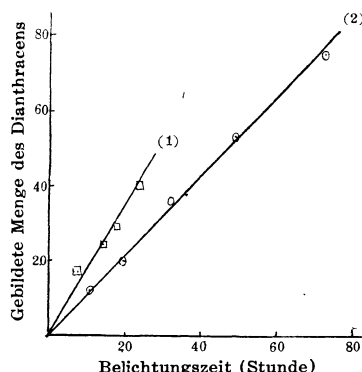


Fig. 4.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist also von der Anthracenkonzentration unabhängig und proportional nur der Belichtungszeit, d.h. der von der Lösung absorbierten Lichtmenge, oder mit anderen Worten stellt diese Umsetzung eine Reaktion von nullter Ordnung dar.

2. Die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracsens von der Anthracenkonzentration. Die Abhängigkeit der Menge des im Laufe der Reaktion gebildeten Dianthracsens von der Konzentration des Anthracens in der Toluollösung wurde in Tab. 2 zusammengestellt. Darin ist D die gebildete Menge des Dianthracsens am Ende der Reaktion und A_a bzw. A_e die Anfangs- bzw. Endkonzentration des Anthracens in dem Reaktionsgemisch. Bei der höheren Konzentration des Anthracens ist die gebildete Menge des Dianthracsens unabhängig von der Anthracenkonzentration, dagegen zeigt sich bei der kleineren ein kleinerer Wert. In der Fig. 5 wurde der Verlauf der Menge des gebildeten Dianthracsens (D) gegen die Konzentration des Anthracens (A_e) in dem Reaktionsgemisch am Ende der Reaktion dargestellt. Die Kurve erweist sich in ihrer Form etwa der Sättigungskurve ähnlich. Die Konzentrationsgrenze A_0 , oberhalb der die gebildete Menge des Dianthracsens unabhängig von der vorhandenen Anthracenkonzentration wird, zeigt bei allen drei Fällen fast denselben Wert und beträgt 6.5×10^{-3} mol/l. Für die

Tabelle 2.

Die Bildung des Dianthracens bei verschiedenen Anthracenkonzentrationen, Belichten ohne Filter, Temp. 0°C.

(1) Belichtungszeit 6 Stunde.

A_a	A_e	D
3.28	2.13	1.0
4.76	3.47	1.5
7.30	5.17	2.1
11.50	8.75	2.4
18.50	15.84	2.4

(2) Belichtungszeit 10 Stunde.

A_a	A_e	D
3.18	2.25	0.8
4.40	3.15	1.1
5.99	4.37	1.4

Tabelle 2.—(Fortsetzung)

A_a	A_e	D
6.93	5.27	1.5
8.42	6.54	1.6
10.76	8.94	1.6

(3) Belichtungszeit 20 Stunde.

A_a	A_e	D
6.06	3.37	2.4
9.32	5.73	3.6
13.93	9.55	3.9
27.94	23.98	3.8
38.41	34.04	3.9

A_a bzw. A_e : Anfangs- bzw. Endkonzentration der Anthracenlösung (Millimol/l).

D : Gebildete Menge des Dianthracens (mg).

grösseren Anthracenkonzentrationen verläuft also die Reaktion nach nullter Ordnung.

In der Tab. 3 wurden die Ergebnisse zusammengestellt; dabei ist in der ersten Spalte die Versuchsnummer, der zweite die Zahl der Anthracenmoleküle, die in einer Sekunde in die Reaktion übergehen, der dritte die Zahl der Lichtquanten, die von der Anthracenmolekül absorbiert wurde. Diese Ergebnisse sind mit in der höheren Anthracenkonzentrationsbereich

Bildung des Dianthracens bei verschiedenen Anthracenkonzentrationen. Temp. 0°C.

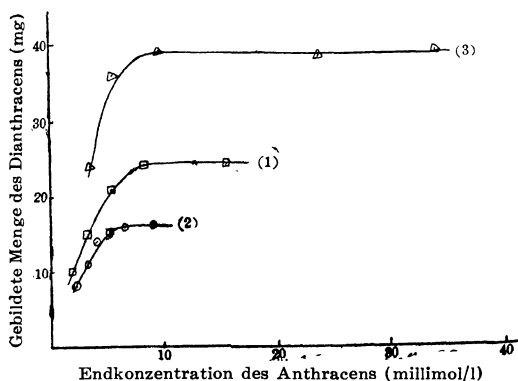


Fig. 5.

Tabelle 3.

Versuchsnummer	n	J	n/J
1	3.78×10^{14}	8.99×10^{14}	0.421
2	1.51×10^{14}	3.41×10^{14}	0.443
3	1.84×10^{14}	4.08×10^{14}	0.451

Mittel 0.438

n : Die Zahl der Anthracenmoleküle pro Sek. die in die Vereinigung gingen.

J : Die Zahl der Lichtquanten pro Sek. die durch die Anthracen absorbiert wurden.

bezogen und in diesem Bereich ist die Zahl der Molekül, die in einer Sekunde in die Reaktion übergehen, konstant und unabhängig von der Anthracenkonzentration.

Die Lichtquelle wurde dabei nicht mit monochromatischem Filter angesetzt und die Zahl der Lichtquanten ist bloss durch die Umsatzmenge

des Uranyloxyalats berechnet wurden, ohne sich um die Lichtabsorption zu kümmern, und auf die wir weiter am anderen Ort nochmal zu sprechen kommen werden. In diesen drei Fällen zeigt das Verhältnis n/J fast denselben Wert.

Diskussion der Ergebnisse.

1. *Ermittlung der stationären Konzentration des aktivierten Anthracens.* Die Primärprodukte aus flüssiger Reaktionsgemisch durch Lichtabsorption sind entweder angeregter Zustand des lichtabsorbierenden Moleküls oder durch Dissoziation entstandene freie Atome und Radikale. Da hier keine solche Dissoziation auftritt,⁽⁵⁾ wollen wir nur die angeregten Gebilde ins Auge fassen. Bei unserer Umsetzung tritt also nur die Aktivierung des Anthracenmoleküls ein und bei dessen Stoss mit einem normalen Anthracenmolekül soll ein Dianthracenmolekül gebildet werden.

Nun ist die Durchschnittzeitdauer, in welcher ein aktiviertes Anthracenmolekül mit einem normalen einen obigen Zusammenstoss erleidet, sehr gross im Vergleich mit der mittleren Zwischenzeit der zwei hintereinander auftretenden Absorptionsvorgänge durch Anthracenmoleküle.

Unter diesen Umständen erreicht die Konzentration der aktivierten Anthracenmoleküle einen stationären Wert. Nun setzen wir Z_1 die Stosszahl pro Sek. des aktivierten Anthracenmoleküls mit einem normalen und J die durch Anthracenmolekül absorbierte Zahl der Quanten pro Sek. gleich, so ist die Zahl der Quanten, die in dieser Stosszeit durch Anthracenmolekül absorbiert wird, J/Z_1 . Die aktivierten Anthracenmoleküle, die in dieser Stosszeit $1/Z_1$ erzeugt werden, sind an Zahl gleich der Zahl der Quanten, die in derselben Zeit zur Aktivierung verantwortlich waren, weil alle Absorptionsvorgänge zur Aktivierung der Anthracenmoleküle veranlasst sind. Schliesslich ist also die Zahl der aktivierten Anthracenmoleküle pro ccm im stationären Zustand J/Z_1 . Wir haben also

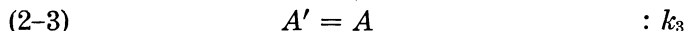
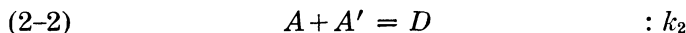
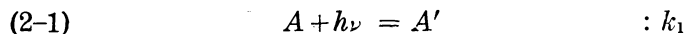
$$(1) \quad A' = \frac{J}{Z_1} = \frac{J}{k_1 A} \quad \text{und} \quad Z_e = Z_1 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Hierbei ist A' die stationäre Konzentration des aktivierten Anthracenmoleküls, E die Aktivierungsenergie, Z_e die Wirkungsstosszahl eines aktivierten Anthracenmoleküls mit den normalen pro Sek. zur Bildung des Dianthracenmoleküls, und R , T haben die übliche Bedeutung. Aus dieser Gleichung ersieht man, dass die Zahl der aktivierten Anthracenmoleküle pro ccm der Intensität der Strahlung proportional und der Konzentration des vorhandenen Anthracenmoleküls umgekehrt proportional ist. Man erhält bei unseren Versuchsbedingungen aus der kinetischen Theorie der Gase $Z_1 \sim 10^9$ oder weniger als dieses d.h. unter den Versuchsbedingungen sind die Stosszahl und auch noch die Wirkungsstosszahl viel geringer als die Zahl der absorbierten Lichtquanten pro Sek. ($\sim 10^{14}$).

Obwohl wir bei der oben erwähnten Auswertung nur die einfache Arrheniussche Gleichung zur Anwendung brachten, kann sie doch recht gut zur Orientierung dienen.

2. *Reaktionsmechanismus der Dianthracenpolymerisation.* In

Betreff des Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung hat Bodenstein⁽¹¹⁾ schon angenommen, dass ein Anthracenmolekül (A) durch ein Quant aktiviert (1), und dass sich in einer Folgereaktion (2) ein aktiviertes Anthracen (A') mit einem normalen zu Dianthracen (D) vereinigt. Ausserdem kann sich ein aktiviertes Anthracenmolekül durch Stoss zweiter Art in ein normales zurückverwandeln (3).



Die kinetische Auswertung dieser Reaktionsschema ergab für die Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracens

$$(2-4) \quad \frac{d(D)}{dt} = \frac{k_1 J}{(A) \frac{k_1}{k_2}},$$

ein Ausdruck, der mit den experimentellen Befunden von Luther und Weigert,⁽¹⁾ Weigert,^{(2) (3)} Weigert und Krüger,⁽¹²⁾ ziemlich gut übereinstimmte.

Weigert selbst, der schon lange eine Reihe von umfangreichen Versuchen über diese Umsetzung vorgenommen hatte, schlug ein anderes Schema vor und zwar ein Zwischenstadium, worin ein isomeres Anthracenmolekül mit zwei dreiwertigen Kohlenstoffatomen vortritt. Diese Vorstellung wurde auch von Schöneberg⁽¹³⁾ gestützt. Er hat zwar ausser Anthracen auch verschiedene andere mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe als Existenzmöglichkeiten solcher diradikalen Isomeren angedeutet.

Immerhin scheint die Vermutung nahe liegend, dass das Bodensteinsche Schema noch grundlegend ist, was weiter unten näher erörtert werden soll. Von zwei möglichen Elementarprozessen, dass aus zwei Anthracenmolekülen ein Dianthracenmolekül gebildet wird, d.i.



sei allerdings der erstere bevorzugt, weil, trotz Berücksichtigung des sehr langen Nachleuchtens der Fluoreszenz des Anthracenkristalls⁽¹⁴⁾, man doch dem aktivierten Anthracenmolekül eine ungeheure lange Lebensdauer zuschreiben muss, eine Tatsache, welche nach dem Stande unserer heutigen Fachkenntnis noch schwer verständlich ist.

(11) Bodenstein, *Z. Phys. Chem.*, **85**(1913), 329.

(12) Weigert und Krüger, *Z. Phys. Chem.*, **85**(1913), 579.

(13) Schöneberg, *Trans. Faraday Soc.*, **32**(1936), 514.

(14) Marsh, *Phil. Mag.*, [6] **49**(1926), 971, 1206.

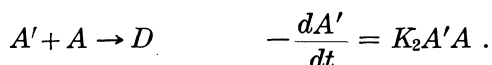
Reimann, *Ann. d. Phys.*, **80**(1926), 843.

Die möglichen Elementarprozesse, woraus diese Umsetzung bestehen dürfte, lauten also wie folgend:

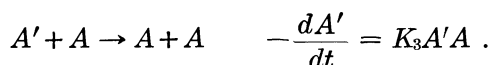
(4-1) Absorption eines Lichtquanten durch ein Anthracenmolekül und die nachfolgende Aktivierung dessen,



(4-2) Bildung eines Dianthracenmoleküls durch Stoss von einem aktivierten Anthracenmolekül mit einem normalen,



(4-3) Deaktivierung durch Stoss zweiter Art mit normalem Anthracenmolekül,



(4-4) Deaktivierung durch Stoss mit Lösungsmittelmolekülen (L),



(4-5) Zurückkehren in den normalen Zustand mit Fluoreszenz-emission,



In den Gleichungen bedeutet ν bzw. ν' die Schwingungszahl des absorbierenden bzw. emittierenden Lichtquanten, A bzw. A' die Konzentration in mol/l des normalen bzw. aktivierten Anthracens und K_1 , K_2 , K_3 , K_4 und K_5 dazu gehörige Reaktionskonstanten.

Es ist leicht zu sehen, dass die erste Stufe momentan verläuft. Die zweite, die in dieser Umsetzung die Hauptrolle spielt, verläuft langsamer mit messbarer Geschwindigkeit und stellt sich vermutlich als geschwindigkeitsbestimmend dar. Vorläufig können wir aber noch nicht mit Sicherheit sagen, ob das Dianthracenmolekül direkt durch die Folge dieser Prozesse gebildet wird oder ob noch etwaige weitere Stufen inzwischen vorhanden sein mögen. Nehmen wir zum Beispiel ein Schema an: $A + A' \rightarrow D' \rightarrow D$, wo D' ein aktivierter Komplex ist. Beim stationären Verlauf der Reaktion muss ein Gleichgewicht zwischen A , A' und D' vorhanden sein, dem entsprechend lautet der Ausdruck $D'/A'A = \text{Konst.}$ Die Umsetzungsgeschwindigkeit des D' ist also proportional D' oder auch $A'A$, d.h. der Prozess, wobei ein Dianthracenmolekül gebildet wird, verläuft allerdings mit der Geschwindigkeit proportional dem Produkt $A'A$. Jedenfalls kann man ohne weiteres behaupten, dass diese Stufe unter allen vor sich gehenden Prozessen praktisch geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die dritte und vierte Stufe sind beide Rückverwandlungsvorgänge.

Wenn man zuerst den Konzentrationsbereich grösser als A_0 ins Auge fasst, so spielt doch die Deaktivierung durch Stoss zweiter Art mit Lösungsmittelmolekülen eine geringe Rolle, wie es im folgenden noch näher diskutiert werden soll. Die Zurückverwandlung des aktivierten Anthracenmoleküls ins normale geschieht praktisch nur durch Stoss zweiter Art des aktivierten mit dem normalen. Der geringe Deaktivierungseffekt der Lösungsmittelmoleküle im Vergleich mit dem Anthracenmolekül kann man auch aus der Tatsache nachweisen, dass die Fluoreszenz des Anthracens in Toluollösung schon bei der Anthracenkonzentration von grösser als 10^{-4} mol/l⁽¹⁵⁾ durch die Gegenwirkung der Anthracenmoleküle beträchtlich geschwächt wird. Vielmehr deutet sie darauf hin, dass ein aktiviertes Anthracenmolekül, das vermutlich in lockerer Bindung mit einem Lösungsmittelmolekül steht, gegen umgebende Lösungsmittelmoleküle etwas stabilisiert ist.

Die fünfte Fluoreszenzerscheinungen kann man bei den hohen Konzentrationen vorläufig ausschliessen, da das Intensitätsmaximum der Fluoreszenzstrahlung in der Toluollösung schon in der Nähe der Anthracenkonzentration 10^{-4} mol/l liegt.⁽¹⁵⁾

Bei den höheren Anthracenkonzentrationen grösser als A_0 verlaufen also praktisch nur zwei entgegengesetzte Prozesse, nämlich (4-2) und (4-3) nebeneinander, d.h. die dianthracenbildende Reaktion ist nur (4-2) und der Zurückverwandlungsvorgang nur (4-3), und alle weiteren Reaktionen (4-4) und (4-5) spielen dabei doch nur eine sehr geringe Rolle.

Beim stationären Verhauf der Reaktion muss die Konzentration des aktivierten Anthracen konstant bleiben, oder genauer ausgedrückt, die Zahl der aktivierten Anthracenmoleküle verändert sich sehr langsam mit der Zeit, da die gebildete Menge des Dianthracens in einer Zeiteinheit im Vergleich mit der Gesamtmenge des vorhandenen Anthracens sehr gering ist. Unter diesen Umständen werden alle die in einer Zeiteinheit gebildeten aktivierten Gebilde in diesem Zeitintervall durch Bildung des Dianthracens oder durch Zurückverwandlung in das normale Anthracen verbraucht. Man kann also die Bildungsgeschwindigkeit in folgenderweise ausdrücken. Bei konstanter Intensität der Bestrahlung haben wir aus (4-2), (4-3) und (1) für die Quantenausbeute φ den Ausdruck

$$(5) \quad \varphi = \frac{K_2 A' A}{J} = \frac{K_2 J}{k_1 J} = \frac{K_2}{k_1} = \text{Konst.}$$

Wir erhalten also eine konstante Dianthracenbildungs- bzw. Zurückverwandlungsgeschwindigkeit, woraus folgt, dass die Quantenausbeute dieser Umsetzung bei den Konzentrationen des Anthracens höher als $A_0 = 6.5 \times 10^{-3}$ mol/l einen konstanten Wert aufweist. Auf diesem Wege wird es ohne weiteres verständlich, dass trotz des bimolekularen Bildungsmechanismus die Quantenausbeute einen konstanten Wert darstellt, oder mit anderen Worten, dass diese Reaktion nach nullter Ordnung verläuft.

3. *Einfluss des Stosses mit Lösungsmittelmolekül.* Die Tatsache, dass die Konzentrationsgrenze, unterhalb deren die Bildungsgeschwindigkeit von Dianthracen unabhängig von der Anthracenkonzentration ist,

(15) S. Sambursky und G. Wolfson, *Trans. Faraday Soc.*, **36**(1940), 427.

einen bestimmten Wert hat und dieser Wert lediglich von der Lichtintensität oder Belichtungszeitdauer unabhängig ist, deutet allerdings darauf hin, dass der Effekt durch Stoss von den Lösungsmittelmolekülen nur bis dahin beherrscht wird.

Wenn ein aktiviertes Anthracenmolekül den Stoss mit einem Lösungsmittelmolekül erleidet, bleibt es bis zu einer bestimmten Stosszahl oder innerhalb einer gewissen bestimmten Zeitdauer fast ohne Einfluss; nach diesem Zeitablauf jedoch stellt sich der obenerwähnte Stoss allmählich zugunsten der Deaktivierung ein. Unter Benutzung der Annahme der dicht gepackten Kugel bei tiefer Temperatur erhält man für die Stosszahl pro Sek. eines aktivierten Anthracenmoleküls mit den Lösungsmittelmolekülen $\sim 10^{13}$. Da der Wert von $Z_e \sim 10^9$ ist, wirken Lösungsmittelmoleküle also nach einigem Vielfachen von 10^3 -maligen Stößen erst deaktivierend auf die aktivierten Anthracenmoleküle.

Zusammenfassung.

1. Photochemische Dianthracenbildung aus Anthracen in Toluollösung verläuft bei der höheren Anthracenkonzentration im weiten Sinne unabhängig von der Anthracenkonzentration und läuft nur proportional der Lichtintensität.

2. Bei der kleineren Anthracenkonzentration nimmt die Menge des gebildeten Dianthracens mit der Anthracenkonzentration ab.

3. Das Mechanismusschema ist vorgeschlagen, womit erklärt werden soll, dass diese Umsetzung trotz bimolekularer Bildungsweise eine Art von nullter Ordnung aufweist. Man hat übrigens die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit der Theorie erwiesen.

4. Die Stossausbeute des aktivierten Anthracenmoleküls mit dem normalen und mit dem Lösungsmittelmolekül wurde weiter erörtert.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch das Stipendium der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung unterstützt. Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn Prof. Dr. M. Katayama für die wertvollen Hinweise zu danken. Bei den Messungen hat meine Assistentin Frl. T. Akimoto mitgearbeitet, wofür ich auch ihr hier danke.

Institut für physikalische Chemie der Hurltu-Hochschule, Tokio.

Über die Bestimmung von Neodym und Praseodym mit Hilfe des Spektrophotometers.

Von Kenjiro KIMURA, Kazuo KURODA und Teruo TANAKA.

(Eingegangen am 9. Februar 1943.)

Da die Absorptionsspektren der seltenen Erden meist fein und scharf sind, so bietet die Untersuchung der Absorptionsspektren eine einfache Methode für den Nachweis und die Bestätigung der Elemente dieser Gruppe.^{(1) (2) (3)} Die Absorptionsspektren der seltenen Erden wurden im Jahre 1934 von Wilhelm Prandtl und Karl Scheiner⁽⁴⁾ ausführlich untersucht und eine vertrauenswürdige Tabelle von Stellung und Intensität der Absorptionsspektren der einzelnen Elemente dieser Gruppe angegeben. S. A. Borovik und T. A. Burova⁽⁵⁾ benutzten im Jahre 1937 ein keilförmiges Gefäß als Absorptionsschicht und konnten so die quantitative Analyse von Neodym und Praseodym ähnlich wie eine kolorimetrische Analyse durchführen. Sie teilten mit, dass ihre Methode für die Bestimmung von Neodym und Praseodym in Mineralien verwendet werden konnte. J. N. Friend und D. A. Hall⁽⁶⁾ haben im Jahre 1940 über die Analysenmethode von Neodym und Praseodym durch Verdünnung der Lösungen bis zu gleicher Intensität der Absorptionsspektren berichtet. Kürzlich hat T. Iimori⁽⁷⁾ eine Methode, die auf photographischen Aufnahmen der Absorptionsspektren beruht, ausgearbeitet. Der Einfluss der Fremdionen auf die Intensität der Absorptionsspektren wurde schon im Jahre 1906 von H. Schaeffer,⁽⁸⁾ im Jahre 1928 von L.L. Quill, P. M. Selwood und B. S. Hopkins⁽⁹⁾, im Jahre 1931 und 1932 von Y. Uzumasa und H. Okuno^{(10) (11)} genau untersucht. Der Einfluss der Fremdionen ist ziemlich gross. In dieser Untersuchung konnten wir jedoch kolorimetrisch mit Hilfe des Nutting-Spektrophotometers, diese Elemente ziemlich genau bestimmen.

Der Nutting-Spektrophotometer, ist wegen seiner Einfachheit manchmal von Chemikern für die Herstellung der Extinktionskoeffizientenkurven benutzt worden. Wie in den meisten Lehrbüchern der Spektroskopie beschrieben ist, kann man durch Messung der Extink-

(1) Muthmann und Stützel, *Ber.*, **32**(1890), 2653.

(2) Yntema, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**(1923), 907.

(3) T. Inoue, *dies Bulletin*, **1**(1926), 9.

(4) W. Prandtl und K. Scheiner, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **220**(1934), 107.

(5) S. A. Borovik und T. A. Burova, *Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S.*, **16**(1937), 311.

(6) J. N. Friend und D. A. Hall, *Analyst*, **65**(1940), 144.

(7) T. Iimori, noch unveröffentlicht.

(8) H. Schaeffer, *Phys. Z.*, **7**(1906), 822.

(9) L. L. Quill, P. W. Selwood und B. S. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**(1928), 2929.

(10) Y. Uzumasa und H. Okuno, *dies Bulletin*, **6**(1931), 147.

(11) Y. Uzumasa, *dies Bulletin*, **7**(1932), 85.

tionskurven mit Hilfe des Spektrophotometers sogar die kolorimetrische Analyse der Lösung von zwei Farbkomponenten durchführen. Weil die

Tabelle 1. Intensität der Absorptionsspektren der Neodymchloridlösung.

λ (A.)	(1) M/200	(2) M/100	(3) M/40	(4) M/30	(5) M/20
5950	0	0	0	0	4
5900	0	0	0	0	11
5850	0	0	9	25	52
5800	6	16	40	60	138
5750	21	50	130	180	280
5700	17	25	82	90	150
5650	3	3	10	12	26
5600	0	0	0	0	1
5550	0	0	0	0	0
5500	0	0	0	0	0
5450	0	0	0	0	0
5400	0	0	0	0	0
5350	0	0	0	8	10
5300	0	0	0	8	6
5250	0	0	13	13	30
5200	12	25	73	95	150
5150	3	5	37	42	54
5100	3	15	35	45	70
5050	3	12	26	43	55
5000	0	3	16	15	35
4950	0	0	7	2	28
4900	0	—	5	15	6
4850	0	—	5	8	4
4800	—	—	—	3	4
4750	—	—	2	3	4
4700	—	—	—	0	24
4650	—	—	10	0	16

Bestimmung von Neodym und Praseodym mit Hilfe des Nutting-Spektrophotometers noch nicht berichtet worden ist, haben wir diese Methode genau geprüft und gefunden, dass dieselbe sehr schnell und einfach arbeitet; trotzdem ist sie durchaus nicht ungenauer als oben genannte Methoden.

Die Intensität der Absorptionsspektren bei verschiedenen Wellenlängen zwischen 4600 A. und 6000 A. ist in Tabelle 1 und 2 angegeben. Die Ziffern entsprechen der Skala des Spektrophotometers, wenn in ein Gefäß die Lösung und in ein anderes Gefäß das Lösungsmittel eingefüllt wird und das Nicol'sche Prisma rotiert, bis gleiche Intensität bei den einzelnen Wellenlängen erreicht ist.* Abb. 2 und 3 zeigen die Intensität der Absorptionsspektren schematisch.

Tabelle 2. Intensität der Absorptionsspektren der Praseodymchloridlösung.

λ (A.)	(1) M/200	(2) M/100	(3) M/40	(4) M/30	(5) M/20	(6) M/10
5950	0	0	0	13	23	45
5900	0	10	30	40	62	130
5850	0	2	25	35	52	95
5800	0	0	14	22	42	50
5750	0	0	0	0-5	0-5	20
5700	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5650	0	0	0	0-5	0-5	0-5

* Das Gesichtsfeld des Spektrophotometers ist in Abb. 1 dargestellt. A und C sind die Spektren des Lichtes, das die Schicht der Probeflösung passiert, B das Spektrum, das bei der Passage durch die Schicht des destillierten Wassers entsteht. S ist das Absorptionsspektrum. Es sieht dunkel aus. Man dreht das Nicol'sche Prisma um, bis gleicher Dunkelheitsgrad bei C und B erreicht ist.

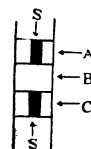


Abb. 1.

Tabelle 2.—(Fortsetzung)

$\lambda(\text{\AA.})$	(1) M/200	(2) M/100	(3) M/40	(4) M/30	(5) M/20	(6) M/10
5600	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5550	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5500	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5450	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5400	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5350	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5300	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5250	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5200	0	0	0	0-5	0-5	7
5150	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5100	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5050	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5000	0	0	0	0-5	0-5	0-5
4950	0	0	0	0-5	0-5	0-5
4900	0	0	0	0-5	0-5	0-5
4850	0	0	0	0-5	0-5	0-5
4800	0	0	0	0-5	0-5	15
4750	5	14	39	55	90	190
4700	0	12	20	33	35	35
4650	0	1	22	32	25	52
4600	0	20	50	67	95	130
4550	0	5	28	38	60	150

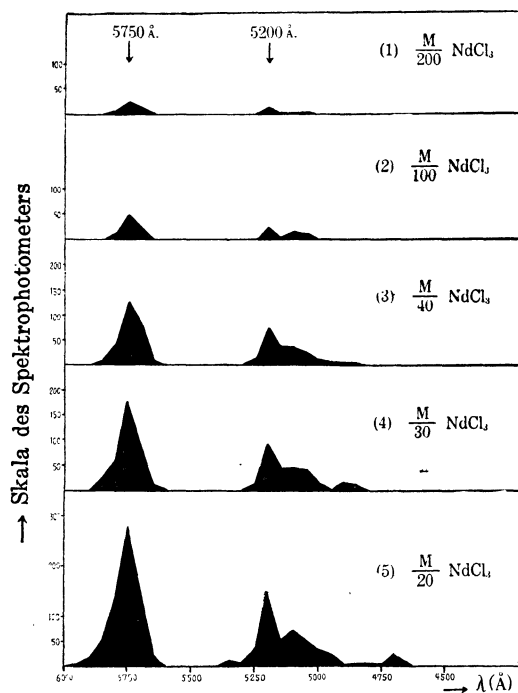


Abb. 2. Intensität der Absorptionsspektren der Neodymchloridlösung.

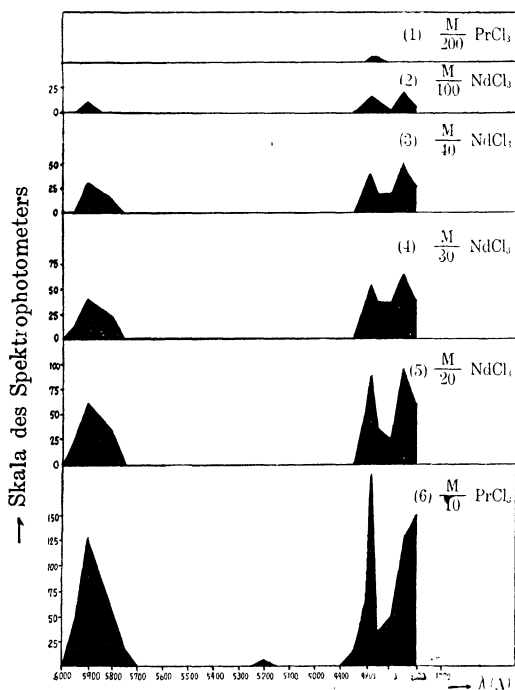


Abb. 3. Intensität der Absorptionsspektren der Praseodymchloridlösung.

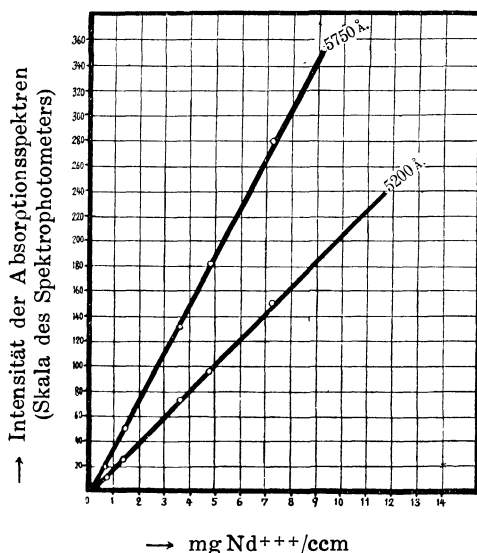


Abb. 4.

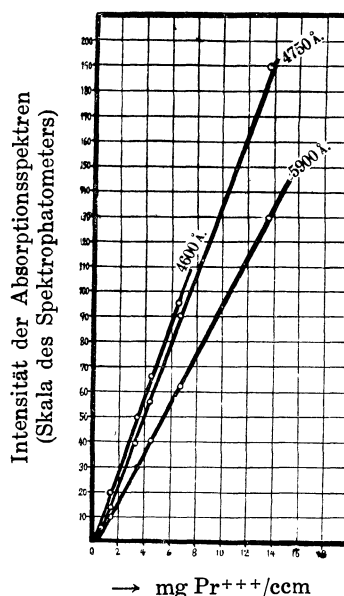


Abb. 5.

Folgende Intensitätsmaxima wurden zuerst für „kolorimetrische“ Analyse benutzt:

Neodym : 5750 Å. 5200 Å. Praseodym : 5900 Å. 4750 Å. 4600 Å.

Wie man aus Abb. 4 und 5 ersieht, stehen die Intensität der Absorptionsspektren und die Konzentration der Lösung in einem bestimmten Verhältnis zueinander. Die Intensitätsmessung wurde bei obigen zwei oder drei Wellenlängen durchgeführt und mit der Intensität der Normallösung verglichen. Die Messung wurde jeweils ungefähr zehnmal wiederholt. Die Genauigkeit der Messungen kommt beinahe der gewöhnlichen kolorimetrischen Analysen gleich. Abb. 4 und 5 zeigen, dass wir in obenerwähnter Weise ungefähr 1 bis 10 mg per ccm Neodym und Praseodym „kolorimetrisch“ bestimmen können. Da ungefähr 15 ccm Probelösung notwendig sind, so müssen 15 bis 150 mg Neodym oder Praseodym in den Proben enthalten sein.

Diese Methode ist also nicht so empfindlich wie die röntgenspektroskopische Methode.⁽¹²⁾ In der Genauigkeit kommt sie ihr jedoch heinahe gleich.

Tabelle 3 und 4 zeigen die Resultate bei den Messungen von Lösungen, die in verschiedenen Verhältnissen Neodymchlorid und Praseodymchlorid enthalten. Tabelle 4 zeigt, dass man ungefähr 5 mg per ccm Neodym in Gegenwart von 0.5–10 mg per ccm Praseodym mit einem experimentellen Fehler von weniger als 2–3%, und bei 0.5–7 mg per ccm

(12) Vgl. K. Kimura, dies Bulletin, 13(1938), 10.

Neodym von weniger als ca. 10% bestimmen kann.** Wenn die Konzentration von Praseodym weniger als 1 mg per ccm beträgt, so ist der experimentelle Fehler der Bestimmung von Praseodym sehr gross. Die Bestimmung von über 10 mg per ccm Neodym oder Praseodym ist ebenfalls sehr schwer, ja beinahe unmöglich. Die Bestimmung von 5 mg per ccm Praseodym in Gegenwart von weniger als 1–2 mg per ccm Neodym gibt ein befriedigendes Resultat.

Tabelle 3. Intensität der Absorptionsspektren der Neodymchlorid- und Praseodymchloridlösung.

λ (A.)	(1) 7.21 mg Nd ⁺⁺⁺ +6.83 mg Pr ⁺⁺⁺ per ccm	(2) 9.62 mg Nd ⁺⁺⁺ +4.55 mg Pr ⁺⁺⁺ per ccm	(3) 4.81 mg Nd ⁺⁺⁺ +9.10 mg Pr ⁺⁺⁺ per ccm	(4) 4.81 mg Nd ⁺⁺⁺ +0.46 mg Pr ⁺⁺⁺ per ccm	(5) 4.81 mg Nd ⁺⁺⁺ +1.14 mg Pr ⁺⁺⁺ per ccm	(6) 4.81 mg Nd ⁺⁺⁺ +2.28 mg Pr ⁺⁺⁺ per ccm	(7) 1.60 mg Nd ⁺⁺⁺ +4.55 mg Pr ⁺⁺⁺ per ccm	(8) 1.20 mg Nd ⁺⁺⁺ +4.55 mg Pr ⁺⁺⁺ per ccm	(9) 0.481 mg Nd ⁺⁺⁺ +4.55 mg Pr ⁺⁺⁺ per ccm
6000	2	8	15	0	—	7	8	15	2
5950	16	22	37	3	—	13	10	19	10
5900	62	45	78	11	—	20	42	40	40
5850	110	92	114	37	—	43	42	35	38
5800	180	200	106	82	23	77	38	36	23
5750	280	350	190	180	180	170	58	45	23
5700	110	118	104	100	110	57	39	30	19
5650	33	41	27	17	35	17	12	8	0–5
5600	0–5	10	13	6	19	0–5	3	0–5	0–5
5550	0–5	0–5	8	0–5	13	0–5	0–5	0–5	0–5
5500	0–5	0–5	0–5	0–5	9	0–5	0–5	0–5	0–5
5450	0–5	0–5	0–5	0–5	11	0–5	0–5	0–5	0–5
5400	0–5	0–5	0–5	0–5	6	0–5	0–5	0–5	0–5
5350	0–5	0–5	0–5	0–5	0–5	0–5	0–5	0–5	0–5
5300	0–5	0–5	0–5	0–5	11	0–5	0–5	0–5	0–5
5250	19	13	13	8	29	15	0–5	0–5	0–5
5200	140	170	89	100	100	95	33	20	7
5150	53	48	29	29	42	30	13	1	0–5
5100	55	93	34	37	48	35	13	3	0–5
5050	55	59	32	30	43	21	10	9	0–5
5000	28	24	13	14	22	12	5	4	0–5
4950	6	4	0–5	3	13	2	0	0	0–5
4900	8	3	0–5	4	11	2	3	0	0–5
4850	8	5	9	0	12	6	11	2	5
4800	34	27	36	3	18	17	33	12	25
4750	100	58	97	10	35	33	55	60	55
4700	30	26	32	11	28	20	17	27	30
4650	26	24	34	9	28	15	23	24	19
4600	100	57	90	16	38	35	54	57	68
4550	—	—	—	16	—	—	—	—	—

** Wie man aus Tabelle 4 ersieht, ergibt die Bestimmung von 0.481 mg Neodym in Gegenwart von 4.55 mg Praseodym durch die Intensitätsmessung der Absorptionsspektren bei 5750 A. ein zu grosses Resultat. Die Ursache dafür ist in der Übereinstimmung der starken Absorptionsspektren von Praseodym bei 5900 A. zu suchen. In solchen Fällen kann man durch die Intensitätsmessung bei 5200 A. ein richtiges Resultat erhalten.

Tabelle 4 a.

Nr.	Nd				Pr
	addiert (mg per ccm)	gefunden (mg per ccm)	Fehler (mg per ccm)	(%)	addiert (mg per ccm)
1	7.21	a 7.21	0.00	0	6.83
		b 7.0	-0.21	- 2.9	
		c 7.11	-0.10	- 1.4	
2	9.62	a 9.20	-0.42	- 4.3	4.55
		b 8.4	-1.22	-12.7	
		c 8.8	-0.82	- 8.5	
3	4.81	a 5.00	+0.19	+ 4.0	9.10
		b 4.40	-0.41	- 8.5	
		c 4.70	-0.11	- 2.3	
4	4.81	a 4.81	0.00	0	0.46
		b 4.90	+0.09	+ 1.9	
		c 4.86	+0.05	+ 1.0	
5	4.81	a 4.81	0.00	0	1.14
		b 4.90	+0.09	+ 1.9	
		c 4.86	+0.05	+ 1.0	
6	4.81	a 4.50	-0.31	- 6.4	2.28
		b 4.81	0.00	0	
		c 4.66	-0.15	- 3.1	
7	1.60	a 1.60	0.00	0	4.55
		b 1.70	+0.10	+ 6.3	
		c 1.65	+0.05	+ 3.1	
8	1.20	a 1.30	+0.10	+ 8.3	4.55
		b 1.20	0.00	0	
		c 1.25	+0.05	+ 4.2	
9	0.481	a 0.75	+0.269	+55.9	4.55
		b 0.50	+0.019	+ 3.9	
		c 0.63	+0.149	+30.9	

a: Das Analysenresultat wurde durch die Intensitätsmessung des Absorptionsspektrums bei 5750 Å. erzielt.

b: Das Analysenresultat wurde durch die Intensitätsmessung des Absorptionsspektrums bei 5200 Å. erzielt.

c: Durchschnitt von a und b.

Tabelle 4 b.

Nr.	Pr				Nd
	addiert (mg/ccm)	gefunden (mg/ccm)	Fehler (mg/ccm)	(%)	addiert (mg/ccm)
1	6.83	a 6.83	0	0	7.21
		b 7.55	+0.72	+10.5	
		c 6.95	+0.12	+ 1.8	
		d 7.10	+0.27	+ 4.0	
2	4.55	a 5.00	+0.45	+ 9.9	9.62
		b 4.60	+0.05	+ 1.1	
		c 4.10	-0.45	- 9.9	
		d 4.57	+0.02	+ 0.4	

Tabelle 4 b.—(*Fortsetzung*)

Nr.	Pr				Nd
	addiert (mg/ccm)	gefunden (mg/ccm)	Fehler (mg/ccm)	(%)	addiert (mg/ccm)
3	9.10	a 8.40?	unmöglich		4.81
		b 7.35?			
		c 6.30?			
		d 3.35?			
4	0.46	a 1.40?	unmöglich		4.81
		b 1.10?			
		c 1.10?			
		d 1.20?			
5	1.14	a 2.70?	unmöglich		4.81
		b 2.90?			
		c 2.60?			
		d 2.73?			
6	2.28	a 2.38	+0.10	+ 4.4	4.81
		b 2.80	+0.52	+22.8	
		c 2.40	+0.12	+ 5.3	
		d 2.53	+0.25	+11.0	
7	4.55	a 4.70	+0.15	+ 3.3	1.60
		b 4.55	0.00	0.0	
		c 3.90	−0.65	−14.3	
		d 4.38	−0.17	− 3.7	
8	4.55	a 4.55	0.00	0.0	1.20
		b 4.70	+0.15	+ 3.3	
		c 4.10	−0.45	− 9.9	
		d 4.45	−0.10	− 2.2	
9	4.55	a 4.55	0.00	0.0	0.481
		b 4.55	0.00	0.0	
		c 4.70	+0.15	+ 3.3	
		d 4.60	+0.05	+ 1.1	

a: Intensitätsmessung bei 5900 Å.

b: Intensitätsmessung bei 4750 Å.

c: Intensitätsmessung bei 4600 Å.

d: Durchschnitt von a, b, und c.

Für die Reinheitsbestimmung bei Salzen seltener Erden, haben wir z.B. folgende Methode benutzt: Die Probe wurde als Oxyd gewogen, in Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt. Ungefähr 15 ccm dieser Probelösung wurden in ein Gefäß, das Wasser in ein anderes Gefäß eingefüllt. Die Intensität der Absorptionsspektren wurde bei verschiedenen Wellenlängen gemessen.

Mit Hilfe der Abb. 4 oder 5, können wir die Menge von Neodym oder Praseodym in den Proben berechnen. Tabelle 5 zeigt ein Analysenbeispiel. Selbstverständlich muss man die Intensitätsvergleiche immer unter denselben Bedingungen durchführen. In dieser Untersuchung wurde immer die Intensitätsvergleiche der Chloridlösungen durchgeführt.

Friend und Hall haben den Einfluss der in der Lösung vorhandenen Ionen auf das Analysenresultat betont. Sie haben einige Experimente

Tabelle 5. Analysenbeispiel.

Probe: "Neodymoxyd" (Reinheit ca. 70%)

a) Intensitätsvergleichung bei 5750 Å.

Konzentration der Lösung	Intensität der Absorptionsspektren		Reinheit der Probe (% Nd ₂ O ₃)
	Probeflösung	Normallösung	
M/ 20	200	280	200/280=71
M/100	35	50	35/50 =70
M/200	15	21	15/21 =71

} 71%

b) Intensitätsvergleichung bei 5200 Å.

M/ 20	110	150	110/150=73%

durchgeführt und schreiben z.B. über die Einflüsse von Salpetersäure, Magnesiumnitrat, Natriumnitrat, Cernitrat, Lanthannitrat. Diese Einflüsse sind nicht so gross und haben keine besondere Wichtigkeit für die gewöhnlichen Analysenmethoden, da die Intensitätsvergleichung immer unter denselben Bedingungen durchgeführt wird.

Friend und Hall schreiben z.B.: „In Gegenwart von Neodym, konnte Praseodym nicht nach dieser Methode bestimmt werden; Neodym konnte jedoch leicht bestimmt werden in Gegenwart von bis zu 50 Prozent von Praseodym.“ Ihre Methode ist also unvollkommen und in den meisten Laboratorien nicht zu benutzen, da es gewöhnlich in erster Linie auf die Bestimmung der Reinheit des Neodym- oder Praseodymsalzes ankommt. Friend und Hall haben die Grenze der Konzentration von Fremdsalzen, die die Intensitäten der Absorptionsspektren nicht beeinflussen, bestimmt. Solche Konzentrationen sind für Neodymnitratlösung 63 g. HNO₃ pro Liter, 70 g. Mg(NO₃)₂ pro Liter, 85 g. NaNO₃ pro Liter, 65 g. Ce(NO₃)₃ pro Liter, 76 g. La(NO₃)₃ pro Liter. Die Grenzkonzentration ist also sehr gross und die Gegenwart grosser Mengen von anderen Ionen hat keinen bemerkenswerten Einfluss auf die Intensität der Absorptionsspektren. Wenn wir Neodym und Praseodym als Oxalat getrennt, im Porzellantiegel geglüht und als Oxyd gewogen, sodann in einer bestimmten Mineralsäure gelöst und mit destilliertem Wasser verdünnt, und die Absorptionsspektren dieser Lösung mit den Spektren der Normallösung von Neodym oder Praseodym, die unter denselben Bedingungen hergestellt wurden, vergleichen, so ist die Konzentration der anderen Substanzen immer niedriger als die Grenzkonzentration. Da Inoue seine Analysen immer auf obenerwähnte Weise durchgeführt, hat—, die Kritik von Friend und Hall an der Inoue'schen Methode ist unzutreffend. Die Lösungen, die grosse Mengen von Magnesium- oder Natriumsalzen enthalten, sofort als Probeflösung zu benutzen, ist gewöhnlich nicht von Bedeutung. Die Trennung der seltenen Erden von anderen Salzen z.B. Magnesiumnitrat, Natriumnitrat ist chemisch sehr leicht. Deshalb ist es nicht von grosser Wichtigkeit, die Einflüsse dieser Substanzen auf die Intensität der Absorptionsspektren von Neodym und Praseodym zu untersuchen. Mit Hilfe des Spektrophotometers, können wir jedoch eine solche Untersuchung sehr leicht durchführen. Diese Erscheinung ist ferner theoretisch sehr interessant. Wir untersuchten also diesmal die Einflüsse der in Tabelle 6 aufgeführten Ionen.

Tabelle 6. Einfluss

Menge von Nd- oder Pr-Salzen und Menge der addierten Substanzen					Analyse Durch Intensi- vergleichung Absorptionsspe- bei 5750 Å.	
Hergestellte Probe			Konzentration der Ionen und Fremdsbstanz (mg/ccm)		Ge- funden	Fehl- mg/ccm
(1)	Standardlösung.		3.61	Nd	3.61	0.00
	M/20 NdCl ₃	10 ccm				
	H ₂ O	10 "				
(2)	M/20 NdCl ₃	10 "	3.61	Nd	3.68	+0.07
	HCl (D=1.20)	10 "	234	HCl		
(3)	M/20 NdCl ₃	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	HCl (D=1.20)	5 "	117	HCl		
	H ₂ O	5 "				
(4)	M/20 NdCl ₃	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	HCl (D=1.20)	2.5 "	58.5	HCl		
	H ₂ O	7.5 "				
(5)	M/20 Nd(NO ₃) ₃	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	H ₂ O	10 "				
(6)	M/20 Nd(NO ₃) ₃	10 "	3.61	Nd	4.25	+0.64
	HNO ₃ (D=1.42)	5 "	248	HNO ₃		
	H ₂ O	5 "				
(7)	M/20 Nd(NO ₃) ₃	10 "	3.61	Nd	3.89	+0.28
	HNO ₃ (D=1.42)	2.5 "	124	HNO ₃		
	H ₂ O	7.5 "				
(8)	M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 "	3.61	Nd	3.68	+0.07
	H ₂ O	10 "				
(9)	M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 "	3.61	Nd	4.55	+0.94
	H ₂ SO ₄ (D=1.84)	5 "	440	H ₂ SO ₄		
	H ₂ O	5 "				
(10)	M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 "	3.61	Nd	4.76	+1.15
	H ₂ SO ₄ (D=1.84)	2.5 "	220	H ₂ SO ₄		
	H ₂ O	7.5 "				
(11)	M/40 NdCl ₃	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/40 Nd(NO ₃) ₃	10 "				
(12)	M/40 NdCl ₃	10 "	3.61	Nd	3.82	+0.21
	M/80 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 "				
(13)	M/40 Nd(NO ₃) ₃	10 "	3.61	Nd	3.75	+0.14
	M/80 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 "				
(14)	M/20 NdCl ₃	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/10 NaCl	10 "	2.92	NaCl		
(15)	M/20 NdCl ₃	10 "	3.61	Nd	3.53	-0.08
	M/20 NaCl	10 "	1.46	NaCl		
(16)	M/20 NdCl ₃	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	Ce(NO ₃) ₄	10 "	11.09	Ce(NO ₃) ₄		
(17)	M/20 NdCl ₃	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	Ce(NO ₃) ₄	10 "	5.55	Ce(NO ₃) ₄		

der Fremdionen.

Analyseresultat von Nd				Analysenresultat von Pr					
tats- der kten	Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5200 Å.			Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5900 Å.			Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 4750 Å.		
	Ge- funden	Fehler		Ge- funden	Fehler		Ge- funden	Fehler	
er (%)		mg/ccm	(%)		mg/ccm	(%)		mg/ccm	(%)
0.00	3.61	0.00	0.00						
+ 1.93	3.61	0.00	0.00						
0.00	3.61	0.00	0.00						
0.00	3.61	0.00	0.00						
0.00	3.25	— 0.36	— 9.97						
+17.73	3.03	— 0.58	—16.07						
+ 7.85	2.96	— 0.65	—17.9						
+ 1.93	3.46	— 0.15	— 4.16						
+26.04	3.61	0.00	0.00						
+31.85	4.25	+ 0.64	+17.73						
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16						
+ 5.82	3.10	— 0.51	—14.13						
+ 3.87	3.53	— 0.08	— 2.22						
0.00	3.53	— 0.08	— 2.22						
— 2.22	3.61	0.00	0.00						
0.00	3.61	0.00	0.00						
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16						

Tabelle 6. Einfluss

Menge von Nd- oder Pr-Salzen und Menge der addierten Substanzen					Analyse		
Hergestellte Probe					Durch Intensiv- vergleichung Absorptionsspe- bei 5750 Å.		
					Ge- funden		Fehl mg/ccm
					Konzentration der Ionen und Fremdsbstanzen (mg/ccm)		
(18)	M/20 NdCl ₃	10	ccm	3.61	Nd	3.61	0.00
	Th(NO ₃) ₄	10	"	21.83	Th(NO ₃) ₄		
(19)	M/20 NdCl ₃	10	"	3.61	Nd	3.61	0.00
	Th(NO ₃) ₄	10	"	10.92	Th(NO ₃) ₄		
(20)	M/20 NdCl ₃	10	"	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/10 MgCl ₂	10	"	4.76	MgCl ₂		
(21)	M/20 NdCl ₃	10	"	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/20 MgCl ₂	10	"	2.38	MgCl ₂		
(22)	M/20 NdCl ₃	10	"	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/10 Mg(NO ₃) ₂	10	"	7.42	Mg(NO ₃) ₂		
(23)	M/20 NdCl ₃	10	"	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/20 Mg(NO ₃) ₂	10	"	3.71	Mg(NO ₃) ₂		
(24)	M/20 NdCl ₃	10	"	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/10 MgSO ₄	10	"	6.02	MgSO ₄		
(25)	M/20 NdCl ₃	10	"	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/20 MgSO ₄	10	"	3.01	MgSO ₄		
(26)	M/20 NdCl ₃	10	"	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/10 Mg(CH ₃ COO) ₂	10	"	7.12	Mg(CH ₃ COO) ₂		
(27)	M/20 NdCl ₃	10	"	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/20 Mg(CH ₃ COO) ₂	10	"	3.56	Mg(CH ₃ COO) ₂		
(28)	M/20 PrCl ₃	10	"	3.41	Pr		
	H ₂ O	10	"				
(29)	M/20 PrCl ₃	10	"	3.41	Pr		
	HCl(D=1.20)	10	"	234	HCl		
(30)	M/20 PrCl ₃	10	"	3.41	Pr		
	HCl(D=1.20)	5	"	117	HCl		
	H ₂ O	5	"				
(31)	M/20 PrCl ₃	10	"	3.41	Pr		
	HCl(D=1.20)	2.5	"	58.5	HCl		
	H ₂ O	7.5	"				
(32)	M/20 Pr(NO ₃) ₃	10	"	3.41	Pr		
	H ₂ O	10	"				
(33)	M/20 Pr(NO ₃) ₃	10	"	3.41	Pr		
	HNO ₃ (D=1.42)	5	"	248	HNO ₃		
	H ₂ O	5	"				
(34)	M/20 Pr(NO ₃) ₃	10	"	3.41	Pr		
	HNO ₃ (D=1.42)	2.5	"	124	HNO ₃		
	H ₂ O	7.5	"				
(35)	M/40 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10	"	2.13	Pr		
	H ₂ O	10	"				

der Fremddionen.—(*Fortsetzung*)

senresultat von Nd				Analysenresultat von Pr					
tats- der kten	Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5200 A.			Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5900 A.			Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 4750 A.		
	Ge- funden	Fehler		Ge- funden	Fehler		Ge- funden	Fehler	
(%)		mg/ccm	(%)		mg/ccm	(%)		mg/ccm	(%)
0.00	3.39	— 0.22	— 6.09						
0.00	3.39	— 0.22	— 6.09						
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16						
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16						
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16						
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16						
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16						
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16						
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16						
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16						
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16						
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16						
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16						
				3.41	0.00	0.00	3.41	0.00	0.00
				3.41	0.00	0.00	3.48	+ 0.07	+ 2.05
				3.41	0.00	0.00	3.41	0.00	0.00
				3.55	+ 0.14	+ 4.11	3.41	0.00	0.00
				2.93	— 0.48	— 14.07	3.41	0.00	0.00
				2.39	— 1.02	— 29.91	3.00	— 0.41	— 12.02
				2.46	— 0.95	— 27.86	3.21	— 0.20	— 5.87
				1.84	— 0.29	— 13.62	2.32	+ 0.19	+ 8.92

Tabelle 6. Einfluss

Menge von Nd- oder Pr-Salzen und Menge der addierten Substanzen					Analyse Durch Intensi- vergleichung Absorptionsspe- bei 5750 Å.	
Hergestellte Probe			Konzentration der Ionen und Fremdschubstanzen (mg/ccm)		Ge- funden	Fehl mg/ccm
(36)	M/40 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 ccm	2.13	Pr		
	H_2SO_4 (D=1.84)	5 "	440	H_2SO_4		
	H_2O	5 "				
(37)	M/40 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 "	2.13	Pr		
	H_2SO_4 (D=1.84)	2.5 "	220	H_2SO_4		
	H_2O	7.5 "				
(38)	M/20 NdCl_3	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/20 PrCl_3	10 "	3.41	Pr		
(39)	M/20 NdCl_3	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/20 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	10 "	3.41	Pr		
(40)	M/20 NdCl_3	10 "	3.61	Nd	3.68	+0.07
	M/40 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 "	2.13	Pr		
(41)	M/20 NdCl_3	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/40 PrCl_3	10 "	1.705	Pr		
(42)	M/20 NdCl_3	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/40 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	10 "	1.705	Pr		
(43)	M/20 NdCl_3	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/80 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 "	1.065	Pr		
(44)	M/40 NdCl_3	10 "	1.80	Nd	1.66	-0.14
	M/20 PrCl_3	10 "	3.41	Pr		
(45)	M/40 NdCl_3	10 "	1.80	Nd	1.66	-0.14
	M/20 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	10 "	3.41	Pr		
(46)	M/40 NdCl_3	10 "	1.80	Nd	1.73	-0.07
	M/40 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 "	2.13	Pr		
(47)	M/20 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/20 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	10 "	3.41	Pr		
(48)	M/20 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	10 "	3.61	Nd	3.75	+0.14
	M/40 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 "	2.13	Pr		
(49)	M/20 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/40 PrCl_3	10 "	1.705	Pr		
(50)	M/20 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/40 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	10 "	1.705	Pr		
(51)	M/20 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	10 "	3.61	Nd	3.82	+0.21
	M/80 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 "	1.065	Pr		
(52)	M/40 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	10 "	1.80	Nd	1.66	-0.14
	M/20 PrCl_3	10 "	3.41	Pr		
(53)	M/40 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	10 "	1.80	Nd	1.73	-0.07
	M/20 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	10 "	3.41	Pr		

der Fremditionen.—(*Fortsetzung*)

senresultat von Nd				Analysenresultat von Pr					
täts- der ktren	Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5200 Å.			Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5900 Å.			Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 4750 Å.		
er	Ge- funden	Fehler		Ge- funden	Fehler		Ge- funden	Fehler	
(%)		mg/ccm	(%)		mg/ccm	(%)		mg/ccm	(%)
				1.64	— 0.49	—23.00	2.25	+ 0.12	+ 5.63
				1.64	— 0.49	—23.00	2.32	+ 0.19	+ 8.92
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16	unmöglich			3.55	+ 0.14	+ 4.11
0.00	3.53	— 0.08	— 2.22	unmöglich			3.41	0.00	0.00
+ 1.93	3.46	— 0.15	— 4.16	unmöglich			2.46	+ 0.33	+15.49
0.00	3.53	— 0.08	— 2.22	unmöglich			1.98	+0.275	+16.12
0.00	3.53	— 0.08	— 2.22	unmöglich			1.84	+0.135	+ 7.91
0.00	3.53	— 0.08	— 2.22	unmöglich			1.02	—0.045	— 4.22
— 7.78	1.80	0.00	0.00	3.41	0.00	0.00	3.48	+ 0.07	+ 2.05
— 7.78	1.80	0.00	0.00	3.41	0.00	0.00	3.41	0.00	0.00
— 3.89	1.80	0.00	0.00	unmöglich			unmöglich		
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16	unmöglich			3.48	+ 0.07	+ 2.05
+ 3.87	3.61	0.00	0.00	unmöglich			2.46	+ 0.33	+15.49
0.00	3.17	— 0.44	—12.18	unmöglich			2.05	+0.305	+20.23
0.00	3.24	— 0.57	—10.24	unmöglich			1.84	+0.135	+ 7.91
+ 5.82	3.10	— 0.51	—14.13	unmöglich			unmöglich		
— 7.78	1.51	— 0.29	—16.11	3.34	— 0.07	— 2.05	3.48	+ 0.07	+ 2.05
— 3.89	1.66	— 0.14	— 7.78	3.55	+ 0.14	+ 4.11	3.55	+ 0.14	+ 4.11

Tabelle 6. Einfluss

Menge von Nd- oder Pr-Salzen und Menge der addierten Substanzen					Analy		
Hergestellte Probe					Durch Intensi vergleichung Absorptionsspe bei 5750 A.		
					Ge- Fehl		
					funden mg/ccm		
					Konzentration der Ionen und Fremdsbstanzen (mg/ccm)		
(54)	M/40 Nd(NO ₃) ₃	10	ccm	1.80	Nd	1.73	-0.07
	M/40 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10	"	2.13	Pr		
(55)	M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10	"	3.61	Nd	4.11	+0.50
	M/40 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10	"	2.13	Pr		
(56)	M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10	"	3.61	Nd	3.61	0.00
	M/40 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10	"	1.705	Pr		
(57)	M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10	"	3.61	Nd	3.82	+0.21
	M/40 Pr(NO ₃) ₃	10	"	1.705	Pr		
(58)	M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10	"	3.61	Nd	3.75	+0.14
	M/80 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10	"	1.065	Pr		
(59)	M/80 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10	"	1.80	Nd	1.73	-0.07
	M/20 PrCl ₃	10	"	3.41	Pr		
(60)	M/80 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10	"	1.80	Nd	1.87	+0.07
	M/20 Pr(NO ₃) ₃	10	"	3.41	Pr		
(61)	M/80 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10	"	1.80	Nd	1.80	0.00
	M/40 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10	"	2.13	Pr		
(62)	M/40 PrCl ₃	10	"	2.770	Pr		
	M/80 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10	"				
(63)	M/40 PrCl ₃	10	"	3.41	Pr		
	M/40 Pr(NO ₃) ₃	10	"				
(64)	M/40 Pr(NO ₃) ₃	10	"	2.770	Pr		
	M/80 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10	"				
(65)	M/20 PrCl ₃	10	"	3.41	Pr		
	M/10 NaCl	10	"	2.923	NaCl		
(66)	M/20 PrCl ₃	10	"	3.41	Pr		
	Ce(NO ₃) ₄	10	"	11.093	Ce(NO ₃) ₄		
(67)	M/20 PrCl ₃	10	"	3.41	Pr		
	Th(NO ₃) ₄	10	"	21.834	Th(NO ₃) ₄		
(68)	M/20 PrCl ₃	10	"	3.41	Pr		
	M/10 MgCl ₂	10	"	4.76	MgCl ₂		
(69)	M/20 PrCl ₃	10	"	3.41	Pr		
	M/10 Mg(NO ₃) ₂	10	"	7.42	Mg(NO ₃) ₂		
(70)	M/20 PrCl ₃	10	"	3.41	Pr		
	M/10 MgSO ₄	10	"	6.02	MgSO ₄		
(71)	M/20 PrCl ₃	10	"	3.41	Pr		
	M/10 Mg(CH ₃ COO) ₂	10	"	7.12	Mg(CH ₃ COO) ₂		

der Fremdionen.—(*Fortsetzung*)

senresultat von Nd				Analysenresultat von Pr					
tats- der ktren	Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5200 Å.			Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5900 Å.			Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 4750 Å.		
	Ge- funden	Fe ler		Ge- funden	Fehler		Ge- funden	Fehler	
(%)		mg/ccm	(%)		mg/ccm	(%)		mg/ccm	(%)
— 3.89	1.51	— 0.29	— 16.11		unmöglich		2.05	— 0.08	— 3.75
+ 13.85	3.61	0.00	0.00		unmöglich		2.39	+ 0.26	+ 12.20
0.00	3.39	— 0.22	— 6.09		unmöglich		1.98	+ 0.275	+ 16.13
+ 5.82	3.53	— 0.08	— 2.22		unmöglich		1.84	+ 0.135	+ 7.91
+ 3.87	3.46	— 0.15	— 4.16		unmöglich		0.89	— 0.175	— 16.43
— 3.89	1.59	— 0.21	— 11.67	4.02	+ 0.61	+ 17.89	3.41	0.00	0.00
+ 3.89	1.44	— 0.36	— 20.00	3.61	+ 0.20	+ 5.87	3.41	0.00	0.00
0.00	1.80	0.00	0.00	2.52	+ 0.39	+ 18.31	2.18	+ 0.05	+ 2.34
				3.41	+ 0.64	+ 23.10	3.28	+ 0.51	+ 18.41
				3.41	0.00	0.00	3.48	+ 0.07	+ 2.05
				3.41	+ 0.64	+ 23.10	3.41	+ 0.64	+ 23.10
				3.41	0.00	0.00	3.55	+ 0.14	+ 4.11
				3.41	0.00	0.00	3.41	0.00	0.00
				3.41	0.00	0.00	3.41	0.00	0.00
				3.41	0.00	0.00	3.48	+ 0.07	+ 2.05
				3.41	0.00	0.00	3.55	+ 0.14	+ 4.11
				3.41	0.00	0.00	3.48	+ 0.07	+ 2.05
				3.41	0.00	0.00	3.48	+ 0.07	+ 2.05

Der Einfluss von Salpetersäure und Schwefelsäure ist bemerkenswert. Die der anderen Substanzen sind jedoch nicht so gross, höchstens 10%. Die Salzsäure hat keinen bedeutenden Einfluss. Die Chloridlösung ist also die Günstigste für die genaue Intensitätsvergleichung. Der Fehler innerhalb 10% entsteht durch die Lichtquelle. Die Gleichmässigkeit der Intensität der Lichtquelle muss stets berücksichtigt werden. Eine Wolframlampe der Firma Matuda wurde für diese Arbeit benutzt. Wenn wir der Gleichmässigkeit der Lampe genügend Beachtung schenken, so beträgt der Fehler bei der Bestimmung weniger als 2–3%. Am Besten ist es, die Intensitätsmessung der Normallösung und der Probelösung gleichzeitig durchzuführen.

Bestimmung kleinerer Mengen von Praseodym in Gegenwart von Neodym. Wie man aus Tabelle 4 b ersieht, ergibt die Bestimmung kleinerer Mengen von Praseodym in Gegenwart von Neodym einen ziemlich grossen Fehler. In solchen Fällen kann man ein richtiges Resultat wie folgt erhalten:

(1) Der Neodymgehalt der Probelösung (x mg Nd pro ccm) wird zuerst durch die Intensitätsmessung des Absorptionsspektrums bei 5200 Å. bestimmt.

(2) Die Intensität des Absorptionsspektrums bei 5900 Å. der Standard-Neodymchloridlösung verschiedener Konzentrationen wird gemessen (Abb. 6).

(3) Die Intensität des Absorptionsspektrums von Neodym bei 5900 Å. (I_{Nd5900}) in der Probelösung, die x mg Neodym pro ccm enthält, erhält man mit Hilfe der Abb. 6.

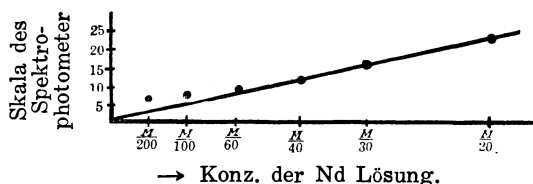


Abb. 6. Intensität der Absorptionsspektren von Neodym bei 5900 Å.

(4) Diese Intensität (I_{Nd5900}) wird von der Gesamtintensität ($I_{(Nd+Pr)5900}$) des Absorptionsspektrums der Probelösung bei 5900 Å. abgezogen.

$$I_{(Nd+Pr)5900} - I_{Nd5900} = I_{Pr5900}$$

(5) Die Intensität des Absorptionsspektrums, die man auf oben erwähnte Weise erhält, entspricht der Intensität des Absorptionsspektrums von Praseodym. Den Praseodymgehalt der Probelösung (y mg Pr pro ccm) erhält man mit Hilfe der Abb. 5.

Tabelle 7.

Analysenbeispiel kleinerer Mengen von Praseodym
in Gegenwart von Neodym.

Probe Nr.	Nd-Ge- halt der Probe- lösung (x mg Nd pro ccm)	Pr-Ge- halt der Probe- lösung (y mg Pr pro ccm)	$I_{\text{Nd } 5200}$	$I_{\text{Nd } 5900}$ durch Abb. 5 und $I_{\text{Nd } 5200}$ erhalten	$I_{(\text{Nd}+\text{Pr})5900}$ (gemessen)	$I_{\text{Pr } 5900}$ ($= I_{(\text{Nd}+\text{Pr})5900}$ $- I_{\text{Nd } 5900}$)	Praseodymge- halt, experimen- tell gefunden (z mg Pr pro ccm)	Fehler, mg pro ccm ($= z - y$)
1	3.70	3.53	55	11	37	26	3.53	0.00
2	2.50	3.53	36	9	36	27	3.67	+0.14
3	7.21	3.53	109	22	49	27	3.67	+0.14

Zusammenfassung.

(1) Eine Methode für die Bestimmung von Neodym und Praseodym durch Intensitätsmessung der Absorptionsspektren mit Hilfe des Spektrophotometers wurde untersucht.

(2) Wir konnten 1 bis 10 mg pro ccm Neodym und Praseodym ziemlich genau bestimmen. Der experimentelle Fehler war gewöhnlich geringer als 2–3%.

(3) Der Einfluss der vorhandenen Substanzen, z.B. HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaCl, MgCl₂, Mg(CH₃COO)₂, Mg(NO₃)₂, MgSO₄, Ce(NO₃)₄, Th(NO₃)₄, wurde geprüft.

Wir möchten hiermit der Edogawa-Kôgyôzyo (Edogawa-Kôgyô-Gesellschaft) für manche Hilfe, die die Durchführung unserer Arbeit bedeutend erleichterte, unseren herzlichen Dank aussprechen. Dem Unterrichtsministerium sei für die Gewährung einer Unterstützung zur Anregung wissenschaftlicher Forschung gedankt.

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

Untersuchungen der chemischen Eigenschaften der Kohlenhydrate mit Hilfe des schweren Wasserstoffs und Sauerstoffs. III. Umlagerung der Glucose in alkalischer Lösung. (Auszug).⁽¹⁾

Von Kokiti GOTO.

(Eingegangen am 24. Februar 1943.)

Inhaltsübersicht. Die basenkatalysierte Umlagerung der Glucose wird in dem mit Kalk gesättigten und an schwerem Wasserstoff bzw. Sauerstoff angereicherten Wasser ausgeführt und die eventuell gleichzeitig mit der Umlagerung stattfindende Austauschreaktion der H- bzw. O-Atome untersucht. Wird die Reaktion bei Zimmertemperatur d.h. bei 25° ausgeführt, so werden gleichzeitig mit der Umlagerung keine an C-Atome direkt verbundenen H-Atome aber zwei O-Atome in einem Glucosemolekül gegen die des Wassers ausgetauscht. Wird hingegen die Versuchstemperatur bis auf 40° bis 55° gesteigert, so nehmen nicht nur zwei O-Atome sondern auch zwei direkt an C verbundene H-Atome in einem Glucosemolekül der Austauschreaktion teil. Alle diese Versuchsergebnisse können mit Hilfe der von Fredenhagen und Bonhoeffer vorgeschlagenen Annahme wohl erklärt werden, dass die in Rede kommende Umlagerung bei niedrigen Temperaturen unter der Bildung eines Zwischenkomplexes aus zwei Zuckermolekülen, dagegen bei höheren Temperaturen nach dem Mechanismus der Keto-Enolumlagerung stattfindet, obwohl noch einige Fragen ungeklärt bleiben. Die Reaktion bei hohen Temperaturen kann z.B. auch unter der Zwischenbildung der Hydrate ausgeführt werden.

Die basenkatalysierte Umlagerung der Glucose wurde von Fredenhagen und Bonhoeffer⁽²⁾ in dem mit Kalk gesättigten schweren Wasser untersucht, das an schwerem Wasserstoff angereichert war. Sie kamen dabei zu dem Ergebnis, dass keine direkt an C-Atome verbundenen H-Atome im Glucosemolekül gegen die des Wassers ausgetauscht werden, so lange als die Reaktion bei Zimmertemperatur ausgeführt wird. Wird hingegen die Versuchstemperatur bis auf etwa 40° gesteigert, so werden gleichzeitig mit der Umlagerung ein bis zwei D-Atome aus dem schweren Wasser in einem Glucosemolekül eingebaut. Um diese Versuchsergebnisse zu erklären, nahmen die beiden Autoren an, dass bei Zimmertemperatur die in Rede kommende Umlagerung unter Bildung eines Zwischenkomplexes aus zwei Glucosemolekülen, hingegen bei hohen Temperaturen nach dem Mechanismus der Keto-Enolumlagerung ausgeführt wird.

Diese Annahme, dass dieselbe Reaktion bei verschiedenen Temperaturen nach verschiedenen Mechanismen verläuft, interessiert mich insofern, als ich einen ähnlichen Fall wie diesen auch bei der Mutarotation der Glucose ausfindig gemacht habe.⁽³⁾ Aus diesem Grunde habe ich in der vorliegenden Arbeit den Versuch von Fredenhagen und Bonhoeffer wiederholt. Die dabei benutzte Methode ist im grossen und ganzen dieselbe wie die von den beiden Autoren angegebene, bis auf die verwendeten Arten des schweren Wassers. Die beiden Autoren haben

(1) *J. Chem. Soc. Japan*, **63**(1942), 217. II. Mittl., dies Bulletin, **16**(1941), 403.

(2) H. Fredenhagen und K. F. Bonhoeffer, *Z. phys. Chem.*, **A181**(1938), 392.

(3) Vgl. II. Mittl.

nämlich nur das an schwerem Wasserstoff angereicherte Wasser verwendet, dessen Gehalt an schwerem Wasserstoff so hoch war, dass es fast als reines Deuteriumoxyd angesehen werden konnte. Dagegen habe ich mich in der vorliegenden Arbeit nicht nur des an schwerem Wasserstoff angereicherten Wassers sondern auch des an schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers bedient. Auf diese Weise konnte ich nicht nur die Austauschreaktion der H-Atome sondern auch die der O-Atome untersuchen, die eventuell gleichzeitig mit der Umlagerung stattfindet. Weiter war der Gehalt der im vorliegenden Versuch verwendeten Arten schweren Wassers an schwerem Wasserstoff bzw. Sauerstoff so niedrig, dass sie chemisch als fast gleich wie gewöhnliches Wasser angesehen werden konnte. Die sonstigen Versuchsbedingungen sowie die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt, wo Versuchsnr. die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche, M_z die Molzahl der Glucose, M_w die des schweren Wassers und nk das „Austauschäquivalent“⁽⁴⁾, d.h. das Produkt aus dem Verteilungsquotient k und der ausgetauschten Anzahl n der H- bzw. O-Atome in einem Glucosemolekül angibt.

Tabelle 1. Austauschreaktion der H-Atome, die gleichzeitig mit der Umlagerung der Glucose in der mit Kalk gesättigten wässrigen Lösung stattfindet.

Versuchs- nr.	M_z	M_w	D% im Wasser	Temp. (°C)	Versuchs- dauer in Tag.	$(nk)_1$	$(nk)_2$
3	0.0033	0.0556	10	25	15	1.1	0.5
2	0.0067	0.0556	0.5	25	18	-1.2	0.0
1	0.0067	0.0556	0.5	25	18	-0.5	0.1
4	0.0033	0.0556	10	29-31	18	1.6	0.8
5	0.0092	0.0556	10	40	10	1.3	1.6
8	0.0092	0.0556	10	55	1.5	-0.5	0.2
6	0.0131	0.0556	10	55	10	2.1	2.1
7	0.0131	0.0556	10	55	10	1.9	2.2

Tabelle 2. Austauschreaktion der O-Atome, die gleichzeitig mit der Umlagerung der Glucose in der mit Kalk gesättigten wässrigen Lösung stattfindet.

Versuchs- nr.	M_z	M_w	Δs^* in γ	Temp. (°C)	Versuchs- dauer in Tag.	nk
2	0.0445	0.722	32.2	25	2	1.1
7	0.0444	0.722	32.2	25	15	1.4
8	0.0445	0.722	32.2	25	18	1.8
6	0.0783	0.667	32.2	25	18	2.3
1	0.0811	0.667	32.2	40	10	2.2
3	0.0811	0.667	32.2	40	10	1.8
9	0.194	0.667	32.2	55	1.5	1.1
4	0.110	0.667	32.2	55	10	1.8
5	0.110	0.667	32.2	55	10	1.7

* gewöhnlichem Wasser gegenüber gemessener Dichteüberschuss des benutzten schweren Wassers.

(4) M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, 13(1938), 88.

Das Austauschäquivalent nk des Wasserstoffs wird dabei nicht nur aus der Abnahme der Dichte des schweren Wassers, das nach dem Versuch vom Zucker abgetrennt worden ist, sondern auch aus der Zunahme der Dichte des Wassers ermittelt, das aus der Verbrennung des ausgetauschten Zuckers gewonnen wird⁽⁵⁾: das auf die erstere Weise ermittelte Austauschäquivalent wird in Tabelle 1 mit $(nk)_1$ und das letztere mit $(nk)_2$ bezeichnet. Dagegen wird das in Tabelle 2 angegebene Austauschäquivalent nk des Sauerstoffs allein aus der Abnahme der Dichte des vom Zucker abgetrennten Wassers ermittelt. Das so gemessene Austauschäquivalent nk des Wasserstoffs bzw. Sauerstoffs kann aber in erster Annäherung als gleich der ausgetauschten Anzahl n der respektiven Atome angesehen werden, weil der in Frage kommende Verteilungsquotient k , insbesondere der des Sauerstoffs, nicht viel von eins verschieden sein kann. So darf man aus dem in Tabelle 1 angegebenen Versuchsergebnisse wohl zu dem Schluss kommen, dass bei 25° durchschnittlich fast keine aber bei 40° bis 55° zwei direkt an C verbundene H-Atome in einem

Glucosemolekül innerhalb 10 bis 18 Tage gegen die des Wassers ausgetauscht werden. Ebenso sicherlich wird aus dem in Tabelle 2 angegebenen Ergebnisse geschlossen, dass bei allen untersuchten Temperaturen immer zwei O-Atome in einem Glucosemolekül im Laufe der Zeit ihre Plätze gegen die des Wassers austauschen. Dass aber die Umlagerung der Glucose unter den angegebenen Versuchsbedingungen immer genügend lebhaft stattfindet, kann aus Tabelle 3 ersehen werden, wo die Analyse der Lösung nach derselben Methode wie die oben angegebenen Versuche von Fredenhagen und Bonhoeffer ausgeführt wurde.

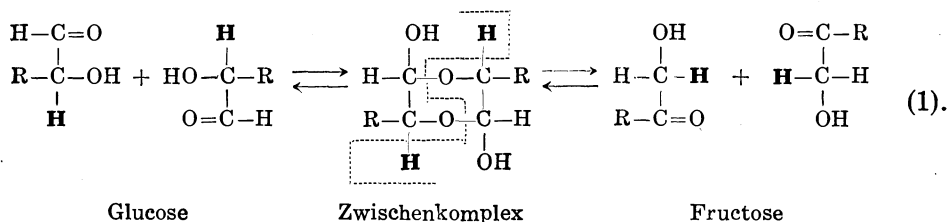
Tabelle 3.

Umlagerung der Glucose in dem mit Kalk gesättigten gewöhnlichen Wasser.

(0.6 g Glucose + 1 cc Wasser)

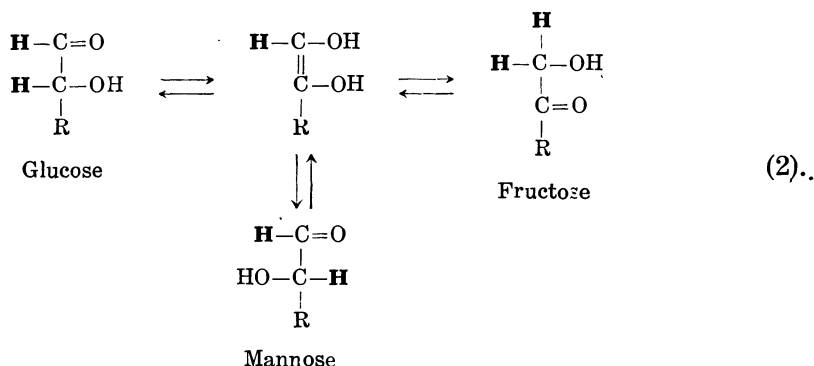
Temp. (°C)	Versuchs. dauer* in Tag.	Aldose (%)	Ketose (%)
25	0	100.0	0.0
	2	93.0	7.0
	7	86.5	13.0
	13	79.5	20.5
40	20	74.5	25.5
	30	15.0	85.0
55	10	62.7	37.3
	20	19.8	80.2
	25	13.5	86.5?

Nach der Annahme von Fredenhagen und Bonhoeffer wird die Umlagerung der Glucose bei Zimmertemperatur unter der Bildung eines lose gebundenen Zwischenkomplexes aus zwei Glucosemolekülen nach dem Schema ausgeführt:



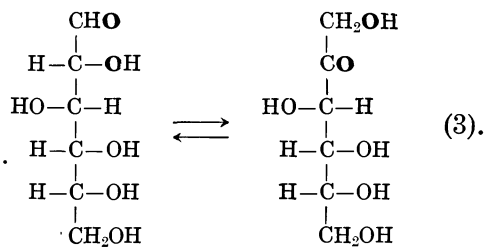
(5) Bei dieser Ausrechnung von $(nk)_2$ wird der Verteilungsquotient der D-Atome zwischen der Hydroxylgruppe des Zuckers und dem Wasser gleich 1.15 gesetzt. Vgl. M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, 13(1938), 427.

Da nach diesem Mechanismus (1) die an C gebundenen (dick gedruckten) **H**-Atome immer innerhalb des Komplexmoleküls ihre Plätze wechseln, gibt es keine Gelegenheit, dass die Austauschreaktion zwischen ihnen und den H-Atomen des Wassers stattfinden kann. Dagegen verläuft die Umlagerung bei hohen Temperaturen nach dem Mechanismus der Keto-Enolumlagerung:



Dass bei dieser Reaktion (2) zwei (dick gedruckte) **H**-Atome in einem Glucosemolekül, die direkt an C verbunden sind, während des Verlaufes der Reaktion ihre Plätze gegen die des Wassers wechseln, wird ohne weiteres ersichtlich, wenn die Tatsache in Rechnung gezogen wird, dass die Austauschreaktion der H-Atome zwischen dem Hydroxylradikal und Wasser immer sehr schnell stattfindet.

Die beiden genannten Autoren haben auf diese Weise ihre Versuchsergebnisse mit schwerem Wasserstoff erklärt. Da aber die Ergebnisse der vorliegenden Versuche, die mit schwerem Wasserstoff ausgeführt werden, befriedigend gut mit denen von Fredenhagen und Bonhoeffer übereinstimmen, erübrigt sich alles weiter, insofern als es sich um die Austauschreaktion der H-Atome handelt. Die Versuchsergebnisse mit schwerem Sauerstoff, wo bei allen untersuchten Temperaturen immer zwei O-Atome in einem Glucosemolekül gleichzeitig mit der Umlagerung gegen die des Wassers ausgetauscht werden, kann man aber auch mit der oben angegebenen Annahme wohl verständlich machen, wenn nur die Austauschreaktion der O-Atome zwischen der Carbonylgruppe der gegeneinander umlagernden Hexosenmoleküle und dem Wasser im Vergleich mit der Umlagerung genügend schnell stattfindet. Die dick gedruckten O-Atome in Gl. (3) werden dann während des Hin- und Rücklaufes der Umlagerung durch die des Wassers ersetzt.



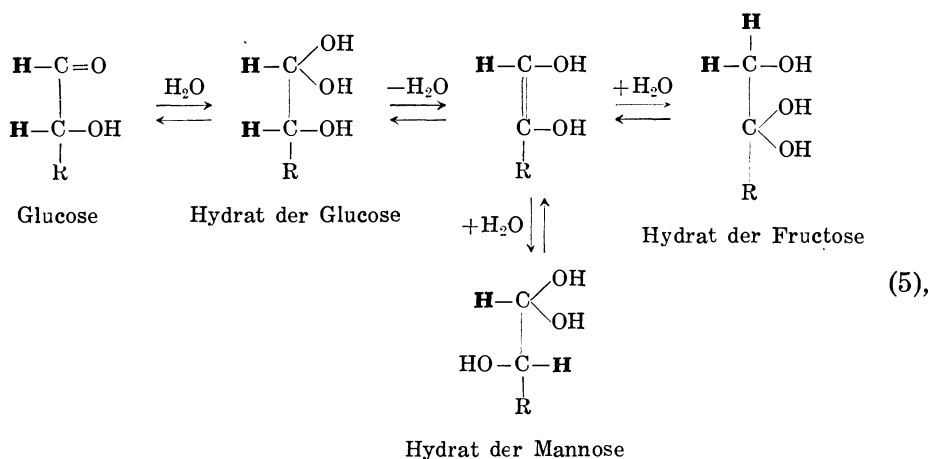
Dass aber dies wirklich der Fall ist, d.h. dass die Austauschreaktion des Carbonylsauerstoffatoms der Glucose und Fructose nicht nur in alkalischer Lösung sondern auch in neutraler Lösung viel schneller als die Umlagerung stattfindet, wird aus dem in Tabelle 4 wiedergegebenen Sonder-

versuche klar ersichtlich, wo das Austauschäquivalent nk der O-Atome der Glucose und Fructose bei 25° in den beiden Arten der Lösungen ermittelt wird. Ein Carbonylsauerstoffatom der beiden Arten des Zuckers wird also auch bei Zimmertemperatur schon nach etwa einem Tag vollständig gegen den des Wassers ausgetauscht (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 4. Austauschreaktion der Carbonylsauerstoffatome der Glucose und Fructose in neutraler und alkalischer Lösung.

Lösung	Temp. (°C)	Versuchsdauer in Std.	nk
Glucose in neutralem Wasser	25	24	0.5–0.6
Glucose in mit Kalk gesättigtem Wasser.	25	24	0.9–1.0
Fructose in neutralem Wasser	25	24	0.4–0.5
Fructose in mit Kalk gesättigtem Wasser.	25	24	0.7–0.6

Die Annahme von Fredenhagen und Bonhoeffer findet also durch die vorliegenden Versuche eine befriedigende Bestätigung und zwar insofern als es sich um die Austauschreaktion der H- und O-Atome handelt. Es bleiben aber noch einige Fragen unbeantwortet übrig. Wenn nämlich die Umlagerung bei niedrigen Temperaturen wirklich nach Schema (1) unter der Bildung eines Zwischenkomplexes aus zwei Glucosemolekülen stattfindet, muss die Umlagerungsgeschwindigkeit mit dem Quadrat der Konzentration der Glucose proportional zunehmen. Dieser Schluss wird aber, so weit ich weiss, noch nicht experimentell bestätigt. Weiter ist die katalytische Wirkung des Kalkes, die ebenso gut wie bei hohen Temperaturen auch bei niedrigen Temperaturen für die in Rede kommende Reaktion eine Rolle spielen muss, mit Schema (1) kaum erkennbar. Schliesslich können die Versuchsergebnisse bei hohen Temperaturen, wo zwei H-Atome gleichzeitig mit der Umlagerung gegen die des Wassers ausgetauscht werden, ebenso gut wie mit die Annahme (1) auch mit dem Mechanismus (5) erklärt werden:



Bei diesem Mechanismus (5) wird nämlich die Zwischenbildung der Hydrate angenommen, genau so wie wir diese als einen Mechanismus der bei hohen Temperaturen (oberhalb 55°) verlaufenden Mutarotation der Glucose angenommen haben.⁽⁶⁾

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. T. Titani für seine Anregung zu dieser Arbeit sowie für die wertvolle Diskussion herzlichst danken. Der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeit) bin ich auch für ihre finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.

Osaka Teikoku Daigaku Rigaku-bu, Kagaku Kyoshitsu
(Chemisches Institut der wissenschaftlichen Fakultät
der Kaiserlichen Universität Osaka)

und

Siomi Rikagaku Kenkyu-sho
(Siomi Institut für physikalische und chemische
Forschung)

(6) Vgl. II. Mittl.

Synthesis and Octane Number of *tert*-Butyl Cyclohexane and 1,4-Di-*tert*-butyl Cyclohexane. Alkylation of Benzene with Isobutylene into *tert*-Butyl Benzene and *p*-Di-*tert*-butyl Benzene and their Hydrogenation.

By Masaharu KATUNO and Teturo SUWA.

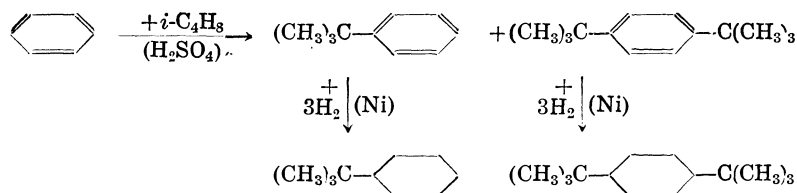
(Received January 15, 1943.)

It is known that the octane number of naphthenic hydrocarbon generally decreases with the introduction of primary and secondary alkyl radical to the ring. For instance, cyclohexane has the octane number of 77⁽¹⁾, while methyl-, ethyl-, *n*-propyl-, *n*-butyl-, isobutyl-, isopropyl-, and *sec*-butyl cyclohexane have lower octane number.⁽²⁾ However, only *tert*-butyl cyclohexane is reported to have high octane number of 99,⁽²⁾ suggesting that the introduction of *tert*-butyl radical to the naphthenic ring increases its octane number.

In the present investigation, *tert*-butyl cyclohexane and 1,4-di-*tert*-butyl cyclohexane have been prepared by the reactions shown in the following schema, and their octane numbers have been measured.

(1) T. Suwa, *Report of the Imperial Fuel Research Inst. Japan*, **30**(1935), 49, etc.

(2) W. G. Lovell, J. M. Campbell, and T. A. Boyd, *Ind. Eng. Chem.*, **25**(1933), 1107; F. H. Garner, E. B. Evans, C. H. Sprake, and W. E. S. Broom, *Proc. World Petrol. Congress*, **2**(1933), 170.



1, 4-Di-*tert*-butyl cyclohexane, though the octane number of which has not been known, has been expected to have high octane number because of the existence of two *tert*-butyl radicals on the cyclohexane ring. It is found to have high octane number as expected and may be used as a constituent of safety fuels.

The Alkylation of Benzene with Isobutylene. Among various catalysts for the alkylation of benzene with isobutylene, such as, AlCl_3 , BF_3 , anhydrous FeCl_3 , HF , P_2O_5 ⁽³⁾, concentrated sulfuric acid etc., concentrated sulfuric acid has been used in the present investigation. According to V. N. Ipatieff, B. B. Corson and H. Pines,⁽⁴⁾ 90–96% sulfuric acid alkylates benzene with isobutylene, 80% acid only polymerises isobutylene without alkylation, and 70% acid only hydrates isobutylene into *tert*-butyl alcohol. In the present investigation some of the above results have been reconfirmed, and the effect of the change of the amount of isobutylene against benzene has also been investigated. Isobutylene used was not satisfactorily pure, containing probably propylene and *n*-butylene, which caused the formation of a considerable amount of byproducts and the purification of *tert*-butyl benzene was difficult.

The Effect of the Concentration of Sulfuric Acid. The results are summarised in Table 1. The reactions were carried out at about 15°C. In a series of experiments, Expt. DF 11, DF 7, DF 15, DF 14, the concentration of the aqueous solutions of sulfuric acid was varied, and the results of V. N. Ipatieff, B. B. Corson and H. Pines⁽⁵⁾ were reconfirmed. With 91 or 96% acid, benzene was rapidly alkylated with isobutylene to form *tert*-butyl and *p*-di-*tert*-butyl-benzene (DF 11, DF 7, DF 8). The fractions of the reaction products do not decolorise or only faintly decolorise $\text{Br}_2\text{-CCl}_4$ solution, showing that the polymerisation takes place little or only slightly. With 86% acid (DF 15), the alkylation and polymerisation simultaneously take place, and the *tert*-butyl benzene fraction and the *p*-di-*tert*-butyl benzene fraction contain triisobutylene (b.p. 170–176°C (uncorr.)⁽⁶⁾) and tetraisobutylene (b.p. 224–241°C (uncorr.)⁽⁶⁾), respectively, each fraction decolorising strongly $\text{Br}_2\text{-CCl}_4$ solution. With 82% sulfuric acid, a little alkylation takes place, giving no crystal of *p*-di-*tert*-butyl benzene, while polymerisation of isobutylene takes place mainly to form diisobutylene and triisobutylene, each distilling in the

(3) B. W. Malishew, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**(1935), 883.

(4) V. N. Ipatieff, B. B. Corson and H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**(1936), 919.

(5) V. N. Ipatieff, B. B. Corson and H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**(1936), 919.

(6) Cf. M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **45**(1942), 102B.

Table 1. Alkylation of Benzene with Isobutylene.

Exptl. No.	Sulfuric Acid			Benzene		Absorbion of Isobutylene			
	Conc.	Amount	(mol. of H ₂ SO ₄)			Temp.	Time ⁽²⁾	Amount absorbed	
	(%)	(g.)		(g.)	(mol.)	(°C)	(hrs.)	(g.)	(mol.)
DF11	96	100	1	117	1.5	14-16	⁴⁰ / ₆₀ +1	57.7	1.03
DF 7	91	105	1	117	1.5	13-17	¹⁵ / ₆₀ +1	56.1	1.00
DF15	86	111	1	78	1.0	11-16	¹⁵ / ₆₀ +1	61.2	1.09
DF14	82	118	1	78	1.0	12-16	1.0+1	58.5	1.04
DF 8	91	105	1	117	1.5	15-17	⁴⁰ / ₆₀ +1	33.8	0.60 ₂
DF 9'	91	105	1	117	1.5	13-17	²⁵ / ₆₀ +1	109.9	1.96
DF10	91	105	1	117	1.5	12-18	²³⁵ / ₆₀ +1	119	2.12
DF12	91	70	² / ₃	78	1.0	13-17	¹⁴⁰ / ₆₀ +1	118.8	2.12
DF13	91	70	² / ₃	78	1.0	12-17	²²⁰ / ₆₀ +1	176.0	3.14
DF16	91	105	1	78	1.0	11-16	⁵¹⁰ / ₆₀ +1	300.3	5.36

Crude *tert*-Butyl-benzene Fraction

Exptl. no.	Benzene recovered		Yield		Theoretical Yield		Decolorisa- tion ⁽¹⁾ of $\text{Br}_2\text{-CCl}_4$ soln.
					against benzene	against <i>i</i> -C ₄ H ₈	
	(g.)	(%)	(g.)	(mol.)	(%)	(%)	
DF11	37	31.6	45	0.33 ₅	22.3	32.5	—
DF 7	61	52.1	36	0.26 ₈	17.9	26.8	—
DF15	44	56.4	29	0.21 ₆	21.6	19.8	+++
DF14	99	126.9	38	0.27 ₆	27.6	26.5	+++
DF 8	81	69.2	22	0.16 ₄	10.9	27.3	—
DF 9'	27	23.1	33	0.24 ₆	16.4	12.5	—
DF10	27	23.1	37	0.27 ₅	18.3	13.0	—
DF12	11	14.1	9	0.06 ₇	6.7	3.2	—
DF13	0	0	7	0.05 ₂	5.2	1.7	—
DF16	6	7.7	8	0.06 ₀	6.0	1.1	++

Crude *p*-Di-*tert*-butyl-benzene Fraction

Exptl. no.	Theoretical Yield				Mother Liquor ⁽³⁾		
	Yield		against benzene (%)	against <i>i</i> -C ₄ H ₈ (%)	Yield		Decolorisation ⁽¹⁾ of Br ₂ -CCl ₄ soln
	(g.)	(mol.)			(g.)	(%)	
DF11	67	0.35 ₂	23.4	69.4	27.4	40.9	--
DF 7	69	0.36 ₂	24.1	72.4	24.8	35.9	--
DF15	57.8	0.30 ₄	30.4	55.7	17.1	29.6	++
DF14	9.5	0.05 ₀	5.0	9.6	9.5	100	++
DF 8	41	0.21 ₅	14.3	71.4	13.4	32.7	--
DF 9'	149	0.78 ₃	52.2	79.9	6.5	37.9	+ / 4
DF10	157.6	0.82 ₈	55.2	78.1	66.3	42.1	+ / 4
DF12	177	0.93 ₀	93.0	87.8	80.8	45.6	+ / 4
DF13	218	1.14 ₂	114.2	72.6	140.3	64.4	+
DF16	340.6	1.79 ₁	179.1	66.8	249.4	73.2	+++

(1) Strengths of decolorisation are represented qualitatively by the signs
+++, ++, +, +/2, +/4, —.

(2) Stirred for another 1 hour without introduction of isobutylene after
absorbion.

(3) Separated by repeating decantation, and is saturated with *p*-di-*tert*-
butyl-benzene at the room temperature of about 25–7°C.

benzene and *tert*-butyl-benzene fraction, respectively. The marked formation of diisobutylene is due to the lower concentration of the sulfuric acid employed.⁽⁷⁾ Above results show that the alkylation reaction takes place predominantly with 91–96% sulfuric acid, as already reported by Ipatieff and his co-laborators.⁽⁸⁾

The Change of the Amount of Isobutylene against Benzene. Using 91% sulfuric acid as catalyst, alkylation of benzene was attempted with various amount of isobutylene against benzene (Expt. DF 8, DF 11, DF 9, DF 10, DF 12, DF 13, DF 16). In all cases a considerable amount of *p*-di-*tert*-butyl benzene fraction was formed.

Even when the amount of absorption of isobutylene is decreased to 1.0 mol. or 0.6 mol. against 1.5 mol. of benzene (DF 11, DF 8), the formation of *tert*-butyl benzene is not satisfactory, the theoretical yields against benzene being 24% and 11%, respectively, and a considerable amount of *p*-di-*tert*-butyl benzene fraction was formed, although a considerable amount of benzene was recovered unchanged. It seems to be difficult to obtain *tert*-butyl benzene fraction as the main product by the present method of alkylation.

The increase of the amount of isobutylene against benzene to $i\text{-C}_4\text{H}_8:\text{C}_6\text{H}_6 \rightleftharpoons 2:1.5$, $2.1:1.5$ and $2.1:1.0$ (in mole ratio) (DF 9, DF 10, and DF 12) increases the formation of *p*-di-*tert*-butyl benzene fraction with decrease of *tert*-butyl benzene fraction. The theoretical yield of *p*-di-*tert*-butyl benzene fraction amounts to about 93% against benzene and 88% against isobutylene (DF 12). The increase of the absorption of isobutylene against benzene to the mole ratios of $3.1:1.0$ and $5.4:1.0$ (DF 13 and DF 16), causes the *p*-di-*tert*-butyl benzene fraction to contain a large amount of oily substances, which shows olefinic reaction to decolorise $\text{Br}_2\text{-CCl}_4$ solution, and the amount of olefin increases with increasing amount of the absorption of isobutylene (DF 16). This olefinic high-boiling substance is probably formed by the polymerisation of isobutylene by 91% sulfuric acid after complete alkylation of benzene, and has relatively high boiling point due to the high concentration of sulfuric acid.⁽⁹⁾

Experimental Apparatus and Procedure of Alkylation.

Absorption of Isobutylene. The experimental apparatus was almost the same as that employed in the polymerisation of isobutylene⁽¹⁰⁾. Definite amounts of aqueous solution of sulphuric acid and benzene were weighed into a 500 c.c. three necked flask, equipped with a thermometer, a mercury-sealed stirrer, isobutylene inlet and outlet tubes. Isobutylene was introduced into the flask, under vigorous mechanical stirring of the liquid, from a gas holder, passing through a gas meter, a regulating cock and two calcium chloride towers. The reaction is exothermic, and the temperature of

(7) V. N. Ipatieff and H. Pines, *J. Org. Chem.*, **1**(1936), 464; M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind.*, **45**(1942), 102B.

(8) V. N. Ipatieff, B. B. Corson and H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**(1936), 919.

(9) V. N. Ipatieff and H. Pines, *J. Org. Chem.*, **1**(1936), 464; M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind.*, **45**(1942), 102B.

(10) M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **45**(1942), 102B.

the liquid was regulated at about 15°C, by raising and lowering the ice-water bath and by regulating the speed of isobutylene. Crystals of *p*-di-*tert*-butyl-benzene separated in the course of the reaction. After absorption of a definite amount of isobutylene, the liquid was stirred vigorously for more than one hour, without the introduction of isobutylene.

Separation of the Products. The amount of isobutylene absorbed was known by the increase of the weight of the flask. The brown sulfuric acid layer was pipetted out, and the product was shaken or stirred with 50–100 c.c. of 77% sulfuric acid in order to remove di-*sec*-alkyl sulfate, which is expected to be formed from the secondary olefins contained in the isobutylene gas as impurities. After removing the acid layer, a weighed amount of benzene, later to be reduced from the amount of benzene recovered, was added, with slight warming if necessary in order to dissolve the *p*-di-*tert*-butyl benzene. The mixture was then washed with 20–30% sulfuric acid, water, and strong sodium hydroxide solution.

The product was then distilled through a 20 cm. Widmer column, to draw a distillation curve against the weight of the distillate, by collecting the distillate in a vessel placed on a rough balance⁽¹¹⁾. The distillation was stopped when the temperature reached about 210–220°C. The fractionation of benzene and *tert*-butyl benzene was sharp, while that of *tert*-butyl benzene and *p*-di-*tert*-butyl benzene was less sharp. The yields of three fractions, namely, benzene, *tert*-butyl benzene and the *p*-di-*tert*-butyl benzene fractions, were known by the cross of the distillation curve with the middle temperature of boiling points⁽¹²⁾ (boiling points of benzene, *tert*-butyl-benzene and *p*-di-*tert*-butyl-benzene are 80.1°, 168.2° and 236.5°C., respectively). The residue crystallised after cooling, accompanied by a considerable amount of mother liquor, which has probably been derived from secondary olefins contained as impurities. The mother liquor was separated from the crystal by repeating three times the melting, slow cooling to 25–7°C., in order to allow the crystal to grow large, and decantation. The results are shown in Table 1. The theoretical yields against benzene and isobutylene were calculated from the yields of *tert*-butyl-benzene and di-*tert*-butyl-benzene fractions. When the fractions are considered to contain a considerable amount of the polymerised products of isobutylene, the figures in Table 1 are bracketted.

Preparation of a large Quantities of *tert*-Butyl- and *p*-Di-*tert*-Butyl-benzene. A relatively large quantities of *tert*-butyl- and *p*-di-*tert*-butyl-benzene were prepared by repeating experiments, the conditions of which are approximate to those of Expt. DF9 and DF10.

Namely, about 180 l. of isobutylene gas was added in about 4–6 hrs. into a vigorously stirred mixture of 250 g. of 91% sulfuric acid and 350 g. (4.49 mol.) of recrystallised benzene in a 1 l. three-necked flask, at the temperature of about 10–20°C. After the absorption, the mixture was stirred for one hour at the same temperature without introduction of isobutylene, and the amount of isobutylene absorbed was known from the increase of the weight of the flask. The acid layer was syphoned off, and the oily layer was stirred vigorously with 200 c.c. of 40% sulfuric acid for one hour with subsequent washing with water and NaOH solution, and then was fractionated through a 20 cm. Widmer column into fraction A boiling up to 100°C., fraction B boiling from 100°C. to 220°C. and fraction C or the residue, which separates the crystal of *p*-di-*tert*-butyl-benzene after cooling.

The crystal was filtered (Crystal R₁; Mother Liquor F₁), and the mother liquor was cooled with ice and again filtered from the crystal (Crystal R₂; Mother Liquor F₂). The yields of the fraction B, the crystal R₁+R₂ and the mother liquor F₂ were 140–220 g., 200–290 g. and 170–220 g., respectively, in most cases. About 6.5 kg. of the crystal was obtained by repeating the above-mentioned process, some of which being shown in Table 2.

(11) Cf. M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **45**(1942), 103B; **41**(1938), 76B.

(12) S. Young, "Distillation Principles and Processes," 170, (1922).

Purification of the Products. A. *tert*-Butyl-benzene. The fractions containing *tert*-butyl-benzene were repeatedly fractionated through a 20 cm. Widmer column. The complete purification of *tert*-butyl-benzene by fractional distillation seems to be difficult, due to the existence of lower and higher boiling byproducts, which are probably isopropyl-benzene (b.p. 152–3°C.; 152.5–3.0°C.) and *sec*-butyl-benzene (b.p. 173–4°C.; 173.2–174.2°C.) derived from propylene and *n*-butylene contained in the isobutylene gas as impurities. The fractionated *tert*-butyl-benzene boiling at 165–168.5°C. (uncorr.) is a colourless liquid with pleasant odour, having the following constants. d_4^{20} 0.8585; n_D^{20} 1.4894; $MR_D=45.150$ (obsd.); 44.78 (calcd. for $C_{10}H_{16}$). Found: C, 89.25, 89.06; H, 10.60, 10.81. Calculated for $C_{10}H_{16}$; C, 89.49; H, 10.51%.

B. *p*-Di-*tert*-butyl-benzene. The crude crystal R_1+R_2 was recrystallised twice from anhydrous ethanol (m.p. 74.0–75.0°C.), and then once from benzol (m.p. 75.5–76.5°C.). Some of the crystals were further purified by distillation through a 20 cm. Widmer column (b.p. 233.5–235°C. (uncorr.)). The product is colourless crystal, which grows in large prisms when cooled slowly. Found: C, 88.33, 87.93; H, 11.76, 11.57. Calculated for $C_{14}H_{22}$: C, 88.35; H, 11.65%.

C. *High-boiling oily Substance* CF_2R : The mother liquor of the crystal R_1+R_2 was washed twice with NaOH solution and then with water, and was fractionated using a 20 cm. Widmer column. A small amount of benzene was added in order to remove a small amount of water. The majority of the oil (about 82–3%) distilled between 220–250°C. (uncorr.). The fraction boiling between 220–250°C. was cooled with ice to remove the crystal of *p*-di-*tert*-butyl-benzene by subsequent rapid filtration, and the filtrate is named as CF_2R . It is an almost colourless liquid, and relatively viscous. It does not decolorise the Br_2-CCl_4 solution, and dissolves completely in 100% sulfuric acid, suggesting that it is an aromatic hydrocarbone, probably composed of hydrocarbons having isopropyl or *sec*-butyl- radical as well as *tert*-butyl radical on the benzene nucleus, d_4^{20} 0.8586, n_D^{20} 1.4896. Found: C, 88.29, 88.19; H, 11.63, 11.85. Calculated for $C_{14}H_{22}$: C, 88.35; H, 11.65; for $C_{16}H_{26}$: C, 88.00; H, 12.00; for $S_{12}H_{18}$: C, 88.82; H, 11.18%.

Experimental Materials. *Isobutylene*. Commercial crude isobutanol was refractionated 2–4 times through a 1 m. Hempel column with 2.0 cm. internal diameter (used for experiments in Table 1; d_4^{20} 0.8035; n_D^{20} 1.3956), or through a 1 m. Widmer column (used for experiments in Table 2; d_4^{20} 0.8030; n_D^{20} 1.3956), and the fraction boiling at 106.0–107.5°C. (uncorr.) was collected. The complete removal of *n*-propanol (b.p. 97.2°C., d_4^{20} 0.8036, n_D^{20} 1.3854) seems to be difficult.

Table 2. Alkylation of Benzene with Isobutylene.

Exptl. no.	Absorption of Isobutylene ^c (Benzene 350 g. (4.49 mol.) and 91% sulfuric acid 250 g.)				Fractionation of the Products			Crude Crystall (R ₁ +R ₂)	Mother Liquor (F ₂)
	Temp.	Time	Amount absorbed		Frac- tion A (-106°C)	Frac- tion B (100- 220°C)	Frac- tion C (220°C-)		
			(g.)	(mol.)					
DFG 2	12-20	5 ⁵⁰ / ₆₀	342	6.10	80	183	380	203	180
DFG 3	14-22	6.0	354	6.31	80	161	442	239	191
DFG20	16-22	3 ⁴⁵ / ₆₀	392	6.99	—	149	457	279	175
DFG22	13-20	5 ²⁵ / ₆₀	391	6.97	—	135	486	278	196
DFG23	14-19	4.5	394	7.02	68	210	431	249	175
DFG24	12-20	5 ²⁰ / ₆₀	405	7.22	78	198	438	239	195
DFG26	11-20	4.5	431	7.68	—	142	504	286	208
DFG28	16-20	4 ³⁵ / ₆₀	406	7.23	74	216	412	221	182
DFG29	14-20	6.0	400	7.13	61	189	461	244	208
DFG30	13-21	5 ³⁵ / ₆₀	406	7.23	75	177	460	241	212

The isobutanol fractionated was then dehydrated catalytically over activated alumina at about 370–380°C., using the apparatus described before⁽¹³⁾, and the isobutylene gas formed was stored in a gas holder of about 1 m.³ content. The analysis of the gas, obtained from the isobutanol, fractionated with 1 m. Hempel column, by the modified Matuszack method by H. Shingu and N. Mutuda⁽¹⁴⁾ showed that gas contained about 75% (by vol.) of isobutylene, the remainder being mainly secondary olefines, probably propylene and *n*-butylene.

Benzene. Commercial pure product was further purified by twice crystallisation by cooling with ice water. Mp. 4.5–5.5°C., n_D^{20} 1.5018.

Sulfuric Acid. Commercial pure product containing 96% of H₂SO₄ (by titration) was used.

Hydrogenation of *tert*-Butyl Benzene and *p*-Di-*tert*-butyl Benzene into corresponding Cyclohexane Hydrocarbons.

A few literatures⁽¹⁵⁾ are found on the hydrogenation of *tert*-butyl benzene into *tert*-butyl cyclohexane, generally using Pt catalyst. *p*-Di-*tert*-butyl benzene has also been hydrogenated into 1,4-di-*tert*-butyl cyclohexane by H. Koch and H. Steinbrink⁽¹⁶⁾ using Ni-Mn-Al-kieselguhr catalyst.

In the present investigation, *tert*-butyl-benzene and *p*-di-*tert*-butyl-benzene have been hydrogenated using Ni-kieselguhr catalyst at 160–180°C., and the corresponding cyclohexane hydrocarbons, namely, *tert*-butyl-cyclohexane and 1,4-di-*tert*-butyl-cyclohexane, have been obtained in satisfactory yields. The hydrogenation of *p*-di-*tert*-butyl benzene has been carried out in the presence of cyclohexane, because this hydrocarbon is a crystal with the melting point of 76°C. The results are summarised in Table 3.

The *tert*-butyl-cyclohexane obtained from *tert*-butyl-benzene, which was prepared in the previous report, could not be completely purified by fractional distillation owing to the presence of nearly boiling impurities, probably isopropylcyclohexane (b.p. 154.5°C.) and *sec*-butyl-cyclohexane (b.p. 178.5–9.5°C.). The fraction boiling at 167.0–170.2°C. (uncorr.) has been collected as *tert*-butyl-cyclohexane after repeated redistillation.

1,4-Di-*tert*-butyl-cyclohexane, obtained by the hydrogenation of *p*-di-*tert*-butyl-benzene, is composed of *cis* and *trans* isomers of 1,4-di-*tert*-butyl-cyclohexane, crystallising partially at room temperature. It melts completely into transparent liquid at 31°C. and crystallises almost completely into soft crystal by cooling. H. Koch and H. Steinbrink⁽¹⁷⁾ obtained the *trans* isomer in pure state (M.p. 95°C.), however, the separation of the two isomers has not been attempted in the present investigation. The other properties are described later.

(13) M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **42**(1939), 424B; **44**(1941), 276B.

(14) H. Shingu and N. Mutuda, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **44**(1941), 242B; M. P. Matuozak, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**(1938), 354.

(15) O. Halse, *J. prakt. Chem.*, (2), **92**(1915), 40; F. K. Signaigo and P. L. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**(1933), 3326; J. W. Baker and L. G. Groves, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1148.

(16) H. Koch and H. Steinbrink, *Brennstoff-Chem.*, **19**(1938), 277.

(17) H. Koch and H. Steinbrink, *Brennstoff-Chem.*, **19**(1938), 277.

Tabel 3. Hydrogenation of the *tert*-Butyl-benzene and *p*-Di-*tert*-butyl-benzene.

Exptl. No.	Mono- or <i>p</i> -Di- <i>tert</i> - butyl-benzene		Cyclo- hexane (g.)	1:1-Ni-kiesel- guhr Catalyst		Hydrogenation					Mono- or 1,4-Di- <i>tert</i> - butyl-cyclohexane		Remarks	
				NiCO ₃ - kiesel- guhr (g.)	Ni (g.)	Temp. ⁽³⁾ (about °C.)	Time ⁽³⁾ (hrs.)	Initial Pressure (Room Temp.) (atm.)(°C.)	Pressure Drop (atm.)(0°C.)	Absorb- tion of H ₂ (mol.)	Yield (g.)	Theor. yield (%)		
	(g.)	(mol.)												(g.)
<i>tert</i> -butyl-benzene						<i>tert</i> -butyl-cyclohexane								
Q101	67	0.50	—	4.0	1.3 ₂	160 (155-160)	2 ³⁰ / ₆₀	97(32)	62.8	1.5 ₄ (2.1)	65.6	0.46 ₈	93.6	A small amount of loss
Q102	134	1.00	—	8.0	2.6 ₅	120 (114-125) 160 (157-161)	1.0 1 ¹⁵ / ₆₀ (intermed.) 2 ¹⁵ / ₆₀	90(31)	151.4	3.3 ₈ (2.2)	123.7	0.88 ₃	88.3	
QG2 ⁽¹⁾	1206	9.0	—	80	26.5	180 (178-187)	3 ⁴⁵ / ₆₀	98(19)	186.5	30.8(2.3)	1207	8.62	95.9	
<i>p</i> -Di- <i>tert</i> -butyl-benzene						1,4-Di- <i>tert</i> -butyl-cyclohexane								
Q6	95	0.50	30	5.0	1.6 ₆	160 (157-160)	3 ¹⁵ / ₆₀	97(30)	75.4	1.6 ₈ (2.2)	95.0	0.48 ₃	96.6	
Q2	95	0.50	30	5.0	1.6 ₆	180 (176-183)	1 ⁵⁰ / ₆₀	98(27)	74.3	1.6 ₆ (2.2)	92.4	0.46 ₉	93.8	
Q8	95	0.50	30	5.0	1.6 ₆	180 (175-181)	1 ⁴⁵ / ₆₀	101(20)	71.1	1.5 ₈ (2.2)	93.0	0.47 ₃	94.6	
Q10	95	0.50	30	5.0	1.6 ₆	180 (177-179)	1 ¹⁰ / ₆₀	100(17)	71.4	1.5 ₉ (2.2)	97.0	0.49 ₃	98.6	
Q4	57	0.30	30	3.0	0.9 ₉	180 (175-180)	1 ⁴⁰ / ₆₀	95(22)	39.2	0.96(2.1)	55.1	0.28 ₀	93.4	
Q3	57	0.30	30	3.0	0.9 ₉	180 (174-182)	1 ⁵ / ₆₀	96(28)	39.1	0.96(2.1)	54.6	0.27 ₈	92.4	
+ 2.0 g Na ₂ CO ₃														
QG1 ⁽¹⁾	942	4.96	100	50	16.5	180 (178-185) 190 (185-194)	2 ⁴⁰ / ₆₀ 2 ¹⁰ / ₆₀	93(28)	96.1	15.9(2.3)	906	4.62	93.2	
QG3 ⁽¹⁾	1070	5.63	80	60	19.9	180 (177-182)	4 ³⁵ / ₆₀	84(21)	119.1	19.7(2.3)	1063	5.42	96.4	

(1) 51 rotating autoclave was used. (2) Calculated assuming the space in the autoclave to be (2.1) 0.551, (2.2) 0.501 and (2.3) 3.71, respectively. (3) Hydrogenation takes place to a considerable extent before reaching the reaction temperature.

Experimental Details.

Experimental Details. 1:1-Ni-Kieselguhr Catalyst. NiCO_3 was precipitated on kieselguhr in the ratio Ni: kieselguhr = 1:1 (by weight)⁽¹⁸⁾. It was reduced with hydrogen stream at about 450°C. for one hour before use. In the case of the hydrogenation of *p*-di-*tert*-butyl-benzene, the reduced catalyst was added into cyclohexane taken in an autoclave, with subsequent addition of the crystal of the hydrocarbon.

Hydrogenations. A horizontal shaking autoclave of about 660 c.c. content and a horizontal rotating autoclave of about 5 l. content were used. The initial pressure of hydrogen was about 84–101 atm. at room temperature. Hydrogen was absorbed rapidly at the reaction temperature of about 160–180°C. Hydrogen was charged when the pressure dropped below 50 atm. The hydrogenation was continued till the pressure became constant after complete hydrogenation, and then the autoclave was allowed to cool.

The reaction product was pipetted out and filtered from the catalyst. The filtrate was weighed as the yield of the crude *tert*-butyl-cyclohexane in the case of the hydrogenation of *tert*-butyl-benzene, although the fractionation showed it not to be completely pure. In the case of the hydrogenation of *p*-di-*tert*-butyl-benzene, cyclohexane was distilled off from the filtrate, using a 20 cm. Widmer column, till the temperature rose rapidly to 180–190°C., after cyclohexane distilled constantly at its boiling point. The yield of the residue was regarded as the yield of the crude 1,4-di-*tert*-butyl-cyclohexane, which is colourless and almost pure as far as pure *p*-di-*tert*-butyl-benzene is used, and crystallises partly by cooling to the room temperature.

In order to prepare a relatively large amount of *tert*-butyl and 1,4-di-*tert*-butyl cyclohexane for measuring octane number, a relatively large amounts of *tert*-butyl and *p*-di-*tert*-butyl benzene were hydrogenated using the horizontal rotating autoclave with about 5 l. content (Expt. QG 1, QG 2, QG 3 in Table 3).

***Tert*-butyl Cyclohexane.** The crude *tert*-butyl-cyclohexane was purified by repeated fractionation through a 20 cm. Widmer column and the fraction boiling at 167.0–170.2°C. (uncorr.) was collected. However, the complete purification seems to be difficult owing to the presence of lower and higher nearly boiling impurities, probably isopropyl cyclohexane (b.p. 154.5°C.) and *sec*-butyl-cyclohexane (b.p. 178.5–9.5°C.). The *tert*-butyl-cyclohexane thus obtained is a colourless liquid and has the following constants: b.p. 167.0–170.2°C. (uncorr.); d_4^{20} 0.8084; n_D^{20} 1.4454; MR_D 46.21₁ (observed) (calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ 46.18). Found: C, 85.61; 85.34; H, 14.32; 14.18. Calculated for $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$: C, 85.63; H, 14.37%.

1,4-Di-*tert*-butyl Cyclohexane. The crude 1,4-di-*tert*-butyl cyclohexane is almost pure, as far as pure *p*-di-*tert*-butyl benzene is used. It melts completely into transparent liquid at 30–31°C. Some of the sample was redistilled using a 20 cm. Widmer column, and the main fraction boiling at 238.0–242.0°C. (uncorr.) was collected as pure substance. It is a mixture of *cis* and *trans* isomers, partly crystallising at room temperature. It melts completely into transparent liquid at 31.3°C., and crystallises almost completely by cooling. The crystal is soft, resembling that of paraffins. d_4^{35} 0.8225; n_D^{35} 1.4519; MR_D 64.39 (observed); 64.65 (calculated for $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$). Found: C, 85.44; 85.45; H, 14.19; 14.46. Calculated for $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$: C, 85.63; H, 14.37%.

The Octane Number, Flash Point and other Properties of 1,4-Di-*tert*-butyl Cyclohexane, *tert*-Butyl Cyclohexane etc.

The blending octane number of 1,4-di-*tert*-butyl cyclohexane, measured by the CER motor method, has shown high values as predicted, and is shown in Table 4.

(18) M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **46**(1943), No. 2.

Table 4. Blending octane number of 1,4-di-*tert*-butyl cyclohexane.

Mixture with base Gasoline, having Octane Number of 49.6		
Content of 1,4-di- <i>tert</i> -butyl cyclohexane (vol. %)	Octane number of the mixture	Blending Octane number
20	62.1	112.1
20*	62.2*	112.6*
50	77.0	104.4
80	88.8	98.6

* A sample purified by redistillation.

It has a flash point of 80.5°C., measured by the Pensky-Martens apparatus. The lead susceptibility may be also satisfactory, because the hydrocarbon is naphthenic, though not measured in the present investigation.

This hydrocarbon is partially crystallised at room temperature, but it is highly soluble in hydrocarbons to form homo-

geneous liquid, and has considerable solubility even at low temperature. The results of a rough experiments of the cooling of the solution of the hydrocarbon (about 75, 50 and 25% by wt.) with *n*-heptane, isooctane, methylcyclohexane and toluene, as the representatives of paraffinic, naphthenic and aromatic hydrocarbons, are shown in Table 5.

Table 5. Deep Cooling of the Solution of 1,4-Di-*tert*-butyl-cyclohexane with Hydrocarbons.

Hydrocarbome	Content of 1,4-di- <i>tert</i> -butyl cyclohexane (% by Wt.)	Results of Deep Cooling
<i>n</i> -Heptane	0	liq. at -70°C.
	25	liq. at -55°C., partially crystd. at -68°C.
	50	liq. at -20°C., partially crystd. at -30°C.
	75	liq. at + 2°C., considerably crystd. at -15°C.
Isooctane	0	liq. at -70°C.
	25	liq. at -60°C.
	50	liq. at -18°C., liq. for the most part at -26°C.
	75	liq. at + 6°C., considerably crystd. at -10°C.
Methylcyclohexane ..	0	liq. at -70°C.
	25	liq. at -70°C.
	50	liq. at -23°C.
	75	liq. at - 0°C., crystd. in small amount at -10°C.
Toluene	0	liq. at -70°C.
	25	liq. at -50°C., crystd. at -70°C.
	50	liq. at -10°C., liq. for the most part at -30°C.
	75	liq. at - 1°C.

The above results show that 1,4-di-*tert*-butyl cyclohexane may be used as a constituent of safety fuels.

The *tert*-butyl cyclohexane obtained had the octane number of 83, measured by the CFR motor method without blending with base gasoline, which is lower than the known value of 99⁽¹⁹⁾. Although the known value 99 is not yet reliable, it is to be expected that the octane number of

(19) W. G. Lovell, J. M. Campbell and T. A. Boyd, *Ind. Eng. Chem.*, **25**(1933), 1107; F. H. Garner, E. B. Evans, C. H. Sprake, and W. E. S. Broom, *Proc. World Petrol. Congress*, **11**(1933), 170; cf. K. Yamazaki, *J. Fuel. Soc. Japan*, **20**(1941), 487.

tert-butyl cyclohexane obtained in the present investigation may be somewhat lower than the true octane number of pure *tert*-butyl cyclohexane, owing to the presence of a small amount of isopropyl cyclohexane and *sec*-butyl cyclohexane, which have lower octane number of 55 and 45⁽¹⁹⁾, respectively. *tert*-Butyl-cyclohexane has the flash point of 40.2°C., and it may also be used for the safety fuel.

The high boiling aromatic oil CF₂R, obtained by the purification of the mother liquor of the crystal of *p*-di-*tert*-butyl benzene, having constants, b.p. 220–250°C. (uncor.), d_4^{20} 0.8586, n_D^{20} 1.4894, showed the octane number of 95, by the CFR motor method without blending with base gasoline and the flash point of 88.5°C., by the Pensky-Martens apparatus. This substance may also be used as an aromatic safety fuel.

Summary,

1. Benzene has been alkylated with isobutylene using sulfuric acid of various concentrations, and some of the results of V. N. Ipatieff, B. B. Corson and H. Pines have been reconfirmed. The alkylation takes place predominantly with 91–96% sulfuric acid.

2. Using 91% sulfuric acid as catalyst, benzene has been alkylated with varied amount of isobutylene against benzene. The increase of the yield of *tert*-butyl benzene caused by the decrease of the amount of isobutylene against benzene is not remarkable, forming a considerable amount of *p*-di-*tert*-butyl benzene fraction. By the increase of the amount of isobutylene against benzene, the yield of *p*-di-*tert*-butyl benzene fraction increases to the main reaction product, with the decrease of *tert*-butyl benzene fraction. The reaction of excess isobutylene with benzene causes the mere polymerisation of isobutylene with 91% sulfuric acid to yield high-boiling olefinic polymer after complete alkylation of benzene.

3. *tert*-Butyl benzene and *p*-di-*tert*-butyl benzene have been readily hydrogenated into *tert*-butyl cyclohexane and 1,4-di-*tert*-butyl cyclohexane, respectively, using nickel-kieselguhr catalyst. 1,4-Di-*tert*-butyl cyclohexane is a mixture of *cis* and *trans* isomers, and is partially crystallised at room temperature and melts completely at 31°C.

4. Octane numbers of 1,4-di-*tert*-butyl cyclohexane, *tert*-butyl cyclohexane and the high boiling aromatic hydrocarbon CF₂R have been measured. 1,4-Di-*tert*-butyl cyclohexane has high octane numbers as predicted, the 20% blending octane number amounting to 113. It has the flash point of 80.5°C., and is highly soluble in hydrocarbones, and therefore may be used as a constituent of safety fuels.

The authors wish to express their thanks to Mr. Yoshisada Ban, Mr. Mataka Kurokawa and Prof. Dr. Yosio Tanaka for their guidance, and to Messrs. S. Nagaoka, Y. Oonogi, H. Andoo and K. Osida for their assistance in experiments.

*Imperial Fuel Research Institute, Kawaguti,
Saitama Prefecture.*

Studies on the Dielectric Losses due to Polar Molecules. I. Determination of the Loss Angles of Liquids.

By Masaji KUBO.

(Received January 29, 1943.)

As was reported in an earlier paper⁽¹⁾ by S. Mizushima and the present writer, we carried out an experiment concerning the absorption of electric waves by several polar compounds in dilute solutions of non-polar solvents. We discussed the relaxation phenomena of the molecules of these substances rotating under the alternating electric field. The apparatus used was constructed mainly for the purpose of determination of the dielectric constants and loss angles of solid samples and semi-solid ones, for which laws of dilute solution must be applied with precaution. It was deemed desirable to measure the dielectric constants and loss angles of liquid solutions. The object of the present work is to investigate, with the aid of the knowledge of molecular structure and intramolecular forces, the dielectric loss, which is one of the most important problems of electrical engineering apart from its theoretical interest in physical chemistry. The present paper describes the apparatus recently constructed to satisfy these requirements.

For the measurement of loss angles, the so-called reactance variation method⁽²⁾ was applied. The circuits are shown diagrammatically in Figure 1. Circuit I was an oscillator, the frequency of which could be varied

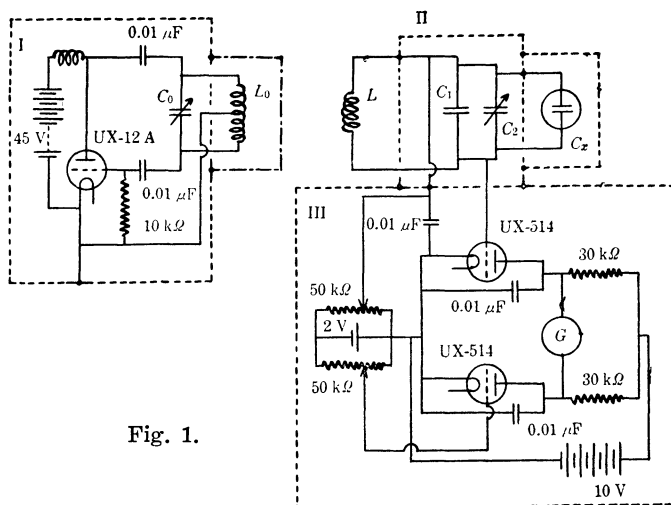


Fig. 1.

(1) Mizushima and Kubo, *J. Chem. Soc. Japan*, **62**(1941), 502.

(2) Hartshorn and Ward, *J. Inst. Elec. Eng.*, **79**(1936), 597. The 18th Subcommittee of the Foundation for the Promotion of Scientific and Industrial Research of Japan, *J. Inst. Elec. Eng. Japan*, **59**(1939), 519.

continuously over a wide range by means of a variable condenser C_0 and a coil L_0 interchangeable by others of different capacities and inductances respectively. This was necessary for the present purpose. Polar molecules such as those having a molecular form represented by an ellipsoid and a dipole moment the direction of which is coincident with none of the three main axes of the ellipsoid⁽³⁾ are expected to have two or more times of relaxation for the rotation of molecules under the alternating electric field. The same is true for molecules with an axis or axes of free rotation of polar groups⁽⁴⁾. The dispersion curve of molecular polarization exhibits corresponding inflection points. But, owing to the complicated functional relationship between dielectric constant, loss angle, and molecular polarization, the dispersions of dielectric constant and loss angle do not exhibit markedly wavy curves⁽⁵⁾, and will escape our detection if we examine only data for several different wave-lengths chosen discontinuously. The resonator II, designed by the Institute of Physical and Chemical Research for the determination of the dielectric losses of solid samples, was used after improvements necessary for measurements on liquids were performed. A parallel plate condenser C_1 consisted of two metal disks 5 cm. in diameter, the distance between the plates being adjustable with the accuracy of 2×10^{-4} cm. in the range 0–1.5 cm. It could, when necessary, hold a solid sample in the form of a disk. For measurement on liquid it was used merely to vary the capacity of the resonator circuit and adjust the frequency of the oscillation. C_2 was a micrometer condenser of cylindrical type for bringing the circuit to resonance. The change in capacity was linear to the displacement of the inner cylinder, one scale division 10^{-3} cm. corresponding to the capacity change of 2.447×10^{-3} μF . C_x was a liquid condenser containing the sample under investigation. III was a valve voltmeter. The grid potential was regulated (–1.35 volts) in such a way that the galvanometer deflection was strictly proportional to the square of the input voltage. These circuits were completely shielded separately by enclosure in wooden boxes covered with copper plates, except two coils L_0 and L , which were coupled together electromagnetically, electrostatic interaction being prevented by shielding with a specially designed copper grating.

The experimental procedure was as follows. For a given wave-length of the electric oscillation, the condenser C_1 of the resonator circuit was adjusted so that the resonance curve of the form given in Figure 2 could be followed by changing C_2 for the test condenser filled with liquid as well as for the empty condenser. Calculations showed that if the conditions such as (1) that the coupling between the oscillator and the resonator was electromagnetic, (2) that the impressed electromotive force from the oscillator acted on the resonator only through the coil L , and (3) that the resistances, the inductances, and the capacities of the leads

(3) Perrin, *J. Physique*, (7) **5**(1934), 497. Budó, Fischer, and Miyamoto, *Physik. Z.*, **40**(1939), 337.

(4) Budó, *Physik. Z.*, **39**(1938), 706; **40**(1939), 603. Fischer and Frank, *Physik. Z.*, **40**(1939), 345.

(5) Fischer, *Physik. Z.*, **40**(1939), 645.

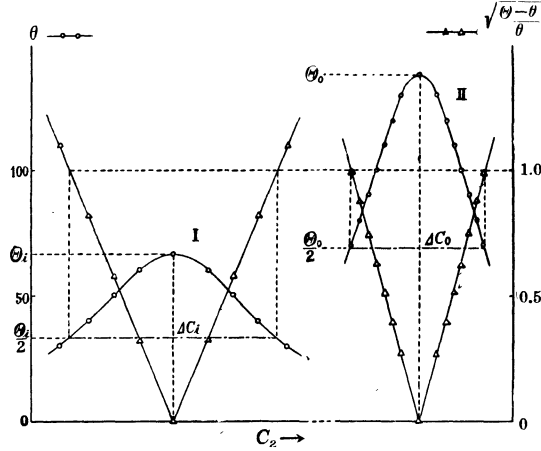


Fig. 2. I: sample, II: air.

connecting the condensers C_1 , C_2 , and C_x could be neglected, the resonance curves should be given by the following equation.

$$\theta \propto V^2 = \frac{E^2}{Z^2} \left[\left(G + \frac{R}{Z^2} \right)^2 + \omega^2 \left(C - \frac{L}{Z^2} \right)^2 \right]^{-1},$$

where θ denotes the galvanometer deflection of the valve voltmeter, V the potential difference between the plates of the condenser in the resonator circuit, E impressed electromotive force acting on the coil L , $Z^2 = R^2 + \omega^2 L^2$, R the resistance of the coil L , ω 2π times the frequency of the electric oscillation, L the inductance of the coil L , G the equivalent parallel conductance of the condensers C_1 , C_2 , and C_x , and C the equivalent parallel capacity, i.e. $C = C_1 + C_2 + C_x$. θ - C curve should therefore be symmetric with a maximum θ at a centre and moreover

$$\sqrt{\frac{\theta - \theta}{\theta}} \propto \omega \left| C - \frac{L}{Z^2} \right| \left(G + \frac{R}{Z^2} \right)^{-1},$$

i.e. $\sqrt{(\theta - \theta)/\theta}$ should be a linear function of C or C_2 , and the inclination of the straight line representing $\sqrt{(\theta - \theta)/\theta}$ - C relation should, for a given frequency of the oscillation, be inversely proportional to $G + R/Z^2$, i.e. to the equivalent parallel conductance of the condensers C_1 , C_2 , and C_x and the coil L . The results of the experiment as shown in Figure 2 conformed to this relation, which showed that the apparatus operated in a proper manner. Knowing this, it was no longer necessary to trace the whole resonance curve, and the determination of the maximum galvanometer deflection θ and the breadth of the resonance curve ΔC corresponding to half the maximum deflection $\theta/2$ was sufficient to give the loss angle δ . It was given by any of the following three formulas,

$$\tan \delta = \frac{\Delta C_i - \Delta C_0}{2C_s} = \frac{\Delta C_0}{2C_s} \left(\sqrt{\frac{\theta_0}{\theta_i}} - 1 \right) = \frac{\Delta C_i}{2C_s} \left(1 - \sqrt{\frac{\theta_i}{\theta_0}} \right),$$

where suffixes i and 0 refer to the sample and air respectively and C_s denotes the electrostatic capacity of the sample. In a preliminary experiment carried out for a specimen of methyl methacrylate resin (at a temperature of 14.0°C. and for a wave-length of 104.6 m.) the three formulas gave the values 191.3, 191.4, and 191.3×10^{-4} respectively for the loss tangent in perfect mutual agreement. This proved the reliability of the present apparatus. The dielectric constant could be calculated from the scale readings corresponding to the resonance points. It was often necessary to use different cells having cell constants appropriate for dielectric constant and loss angle respectively for a single solution.

In the case of solid, the capacity of the condenser C_1 was determined for each sample, and even if coils of different inductances were used the wave-length could be changed merely discontinuously. In the case of liquid continuous variation was possible for the capacity of the condenser C_1 so that data could be obtained for any desired frequency of the oscillation. On the other hand, as the proportion occupied by the sample in the total capacity was comparatively small, determination of a very small loss angle was disadvantageous and could only be compensated by the use of cells of large capacities. The electrostatic capacity C_s of the sample could be calculated for a solid specimen from its thickness and the dimensions of the electrodes. For liquid it was determined by calibration with a standard liquid, which made the absolute calibration of the micrometer condenser C_2 unnecessary.

As to the accuracy of the determination of loss angle, no general account could be made. The higher accuracy could be obtained for a liquids of small dielectric losses by the use of a cell of large cell constant. The accuracy of loss tangent was naturally higher for liquids of large ϵ' than those of smaller ones, where

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon'(1 - i \tan \delta),$$

ϵ^* denoting complex dielectric constant. In the best condition the accuracy of $\tan \delta$ of a solid sample was as high as 0.1×10^{-4} . For liquids the accuracy was lower in general. It was able to limit the error of ϵ'' always smaller than 0.002, which for dilute solutions in ordinary non-polar solvents corresponded nearly to $\tan \delta$ of 10×10^{-4} .

In conclusion the writer wishes to express his gratitude to Prof. S. Mizushima for his kind advice and interest during the present investigation. The writer is also indebted to Nippon-Gakuzyutuskokai for a grant in aid of this research.

*Chemical Institute, Faculty of Science and Engineering,
Keizyo Imperial University.*

The Catalytic Action of Reduced Nickel in the Hydrogenation of Geraniol, Citronellol and Linalool.

By Koshiro ISHIMURA and Kaneo TAMURA.

(Received March 24, 1942.)

Catalytic hydrogenation is usually reversible when the products remain in the same phase. As Sabatier and Mailhe⁽¹⁾ demonstrated benzene is hydrogenated with hydrogen in the presence of reduced nickel at about 200° to cyclohexane, but at 270-280° it is dehydrogenated to benzene with the same catalyst. Zelinsky⁽²⁾ found that the vapour of benzene, when passed over palladium black in the presence of hydrogen at 100-110°, gave the good yield of cyclohexane, while on the contrary at 300° it gave almost the quantitative yield of benzene and hydrogen with the same catalyst. In a more recent work Zelinsky and Shujkin⁽³⁾ found that benzene decomposes to form free methylene radical when heated in the hydrogen atmosphere at 330-350° in the presence of nickel precipitated on aluminium hydroxide. Thus the process of hydrogenation takes place generally at low temperatures and with the elevation of temperature dehydrogenation begins to occur and the resulting unsaturated product is liable to further decomposition.

Reduced nickel promotes on the other hand the elimination of carbonyl group from aldehyde molecule at higher temperatures. According to Ebert⁽⁴⁾ acetaldehyde is easily decomposed into carbon monoxide and methane at 175° in the presence of nickel prepared by precipitating from a nickel nitrate solution by sodium hydroxide and reducing with hydrogen at 400°.

It is expected, therefore, that when an alcohol, which can easily be obtained by hydrogenation of the corresponding aldehyde, is passed over nickel catalyst at higher temperatures, a part of it is dehydrogenated and aldehyde is regenerated and thus an equilibrium is established between the two reactions. But if the resulting aldehyde subsequently decomposes into carbon monoxide and hydrocarbon the equilibrium will be shifted to the side of dehydrogenation even in the atmosphere of hydrogen, and more aldehyde will be produced and be continuously decomposed. It has really been found by the present authors that geraniol, an unsaturated primary alcohol, is reduced mainly to dihydrogeraniol (citronellol) when passed over reduced nickel at 100° in the hydrogen atmosphere, but at 200° it gives a product consisting chiefly of 2,6-dimethylheptane, while at 300° it is mixed with a large quantity of 2,6-dimethylheptene-(2) and 2,6-dimethylheptadiene-(2,6). Methane also was found in the product obtained at temperatures above 200°. It was

(1) *Compt. rend.*, **137**(1903), 240; *Bull. soc. chim.*, [3] **29**(1903), 975.

(2) *Ber.*, **44**(1911), 3121.

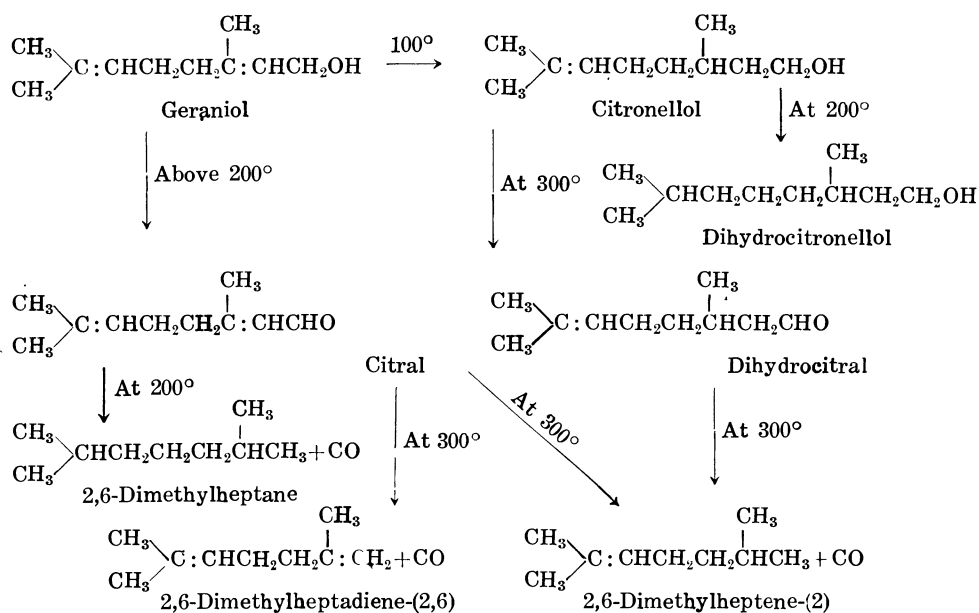
(3) *Chem. Zentr.*, **1935** I, 3540.

(4) *J. Phys. Chem.*, **39**(1935), 422.

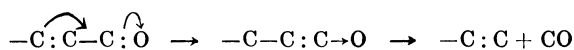
produced undoubtedly by the reduction of carbon monoxide; in one run made without the passage of hydrogen the evolution of a large amount of carbon monoxide was really observed.

It is obvious therefore that geraniol is dehydrogenated to citral (geranial) above 200° even in the hydrogen atmosphere and that 2,6-dimethylheptadiene-(2,6), which is produced by the elimination of carbonyl group from citral, is reduced to 2,6-dimethylheptane at 200° , but at 300° a large part of it remains unchanged, while carbon monoxide set free is easily reduced to methane above 200° .

When citronellol is passed over reduced nickel in the hydrogen atmosphere, it is hydrogenated only to a small extent at 100° but to a considerable degree to dihydrocitronellol (tetrahydrogeraniol) at 200° , and the elimination of carbonyl group and the subsequent production of 2,6-dimethylheptene-(2) from citronellol becomes remarkable only at 300° . Thus it seems that the hydroxyl group in citronellol is more stable than in geraniol in the presence of the dehydrogenating catalyst.

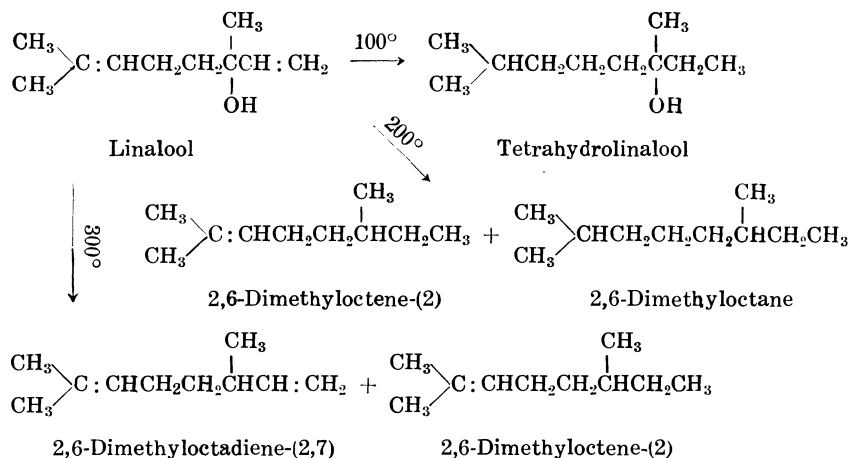


The reduced nickel is a strong electron attracting substance, and therefore, when an aldehyde molecule is adsorbed on it, it induces the displacement of electrons within the molecule of the aldehyde. Thus the following electromeric displacement of electrons takes place and the carbonyl group will consequently be brought into an active state and tend to be eliminated:—



Linalool, an unsaturated tertiary alcohol, is very easily hydrogenated under the same condition; at 100° it is mainly changed to tetrahydrolinalool. At 200° the main reaction is dehydration accompanied by hydro-

genation, and thus 2,6-dimethyloctene-(2) is produced together with 2,6-dimethyloctane. At 300° dehydration almost only takes place, the main product being 2,6-dimethyloctadiene-(2,7) mixed with a small quantity of 2,6-dimethyloctene-(2). The elimination of carbon monoxide and the subsequent production of methane was not confirmed to occur in this case.



Experimental.

The nickel catalyst was prepared electrolytically according to Dr. Inoue's method⁽⁵⁾. It was oxidized at 350°, coarsely powdered, packed in a glass tube and reduced at 350°. The sample of the terpene alcohols were passed through the catalyst at required temperatures at a rate of 3 to 5 g. per hour. The liquid reaction products were cooled and gathered in a flask and the gaseous products were collected over a water reservoir and analyzed.

Geraniol.

(1) *Reaction temperature: 100°.* 10 g. of *l*-geraniol (b.p., 122–123°/20 mm.; d_4^{20} , 0.8782; n_D^{20} , 1.4771) gave fractions shown in Table 1.

Table 1.

Fractions	1	2	3	4
B.p. (10 mm.)	114–115°	115–117°	117–125°	Residue
Yield (g.)	3.5	2.8	0.7	1.2
d_4^{20}	0.8469	0.8526	—	—
n_D^{20}	1.4516	1.4538	1.4578	—

It appears that the fraction 2 mainly consists of citronellol. Longinow and Margoliss⁽⁶⁾ gave the following data to *dl*-citronellol:—b.p. (15 mm.), 117–118°; d_1^{20} , 0.8560; n_D^{20} , 1.4543.

(2) *Reaction temperature: 200°.* 20 g. of the *l*-geraniol gave 1.2 g. of water, 15.3 g. of oily product (d_4^{15} , 0.7388) and a large amount of methane. The oil gave fractions shown in Table 2.

(5) *Reports of Tokyo Imp. Ind. Research Lab.*, **18**(1924), 4.

(6) *Bull. soc. chim.*, [4] **45**(1929), 163.

Table 2.

Fractions	1	2	3	4	5
B.p.	134–135°	135–136°	136–138°	138–145°	Residue
Yield (g.)	2.8	3.7	1.5	1.1	2.3
d_4^{15}	0.7149	0.7164	0.7183	0.7212	—
n_D^{15}	1.4057	1.4068	1.4078	1.4096	—

Fractions 1, 2 and 3 in Table 2 seem to consist chiefly of 2,6-dimethylheptane. Kishner⁽⁷⁾ gave to 2,6-dimethylheptane the following constants:—b.p. (756 mm.), 133°; d_4^{20} , 0.7299; d_4^{20} , 0.7130; n_D , 1.4028; and Escourrou⁽⁸⁾, b.p. (740 mm.), 133–134°; d_4^{11} , 0.7209; $n_D^{10.5}$, 1.4067.

(3) *Reaction temperature: 300°.* 20 g. of the *l*-geraniol gave 12.2 g. of oily product (d_4^{15} , 0.7584) and a large amount of methane. The oil was fractionated three times and gave fractions shown in Table 3.

Table 3.

Fractions	1	2	3	4	5	6	7
B.p.	To 138°	138–142°	142–147°	147–155°	155–165°	165–175°	Residue
Yield (g.)	1.3	2.3	1.8	2.0	1.4	1.2	1.0
d_4^{15}	0.7293	0.7369	0.7421	0.7499	0.7631	0.7782	—
n_D^{15}	1.4187	1.4240	1.4275	1.4321	1.4392	1.4463	—

All the fractions in Table 3 seem to consist of the mixture of 2,6-dimethylheptane, 2,6-dimethylheptene-(2) and 2,6-dimethylheptadiene-(2,6). Auers and Moosbrugger⁽⁹⁾ gave the following data to 2,6-dimethylheptadiene-(2,6):—b.p. (766 mm.), 144–145°; $d_4^{17.4}$, 0.7649; $n_D^{15.4}$, 1.44319. According to Doeuve⁽¹⁰⁾ 2,6-dimethylheptene-(2) has the following constants:—b.p. (760 mm.), 142–143°; d_4^{14} , 0.768; n_D^{14} , 1.4321, of which the last two values are evidently too high when compared with those of other dimethylheptenes, dimethylheptanes and dimethylheptadienes. Fraction 3 in Table 3 seems to consist of almost pure 2,6-dimethylheptene-(2). R_L : found, 43.62; $C_9H_{18}F$ requires 43.30.

Citronellol.

Table 4.

(1) <i>Reaction temperature: 200°.</i>	Fractions	1	2	3
20 g. of d-citronellol (b.p. at 5 mm., 99–101°; d_4^{18} , 0.8674; n_D^{18} , 1.4583) gave a small amount of water and 17.2 g. of oily product (d_4^{18} , 0.8144). The oil gave fractions shown in	B.p.	135–138°	138–142°	Residue
Table 4.	Yield (g.)	2.3	0.7	—
	d_4^{18}	0.7191	0.7195	—
	n_D^{15}	1.4109	1.4114	—

The residue in Table 4 was fractionated under the reduced pressure of 14 mm. and gave fractions shown in Table 5.

Table 5.

Fractions	1	2	3	4
B.p. (14 mm.)	50–112°	112–114°	114–116°	116–123°
Yield (g.)	0.1	3.9	3.7	1.5
d_4^{18}	0.8367	0.8455	0.8471	0.8485
n_D^{18}	1.4398	1.4411	1.4420	1.4438

(7) *Chem. Zentr.*, 1913 II, 2130.

(8) *Bull. soc. chim.*, [4] 43(1928), 1112.

(9) *Ann.*, 387(1912), 183.

(10) *Bull. soc. chim.*, [4] 45(1929), 409.

The main parts of the fractions 1, 2 and 3 seem to be dihydrocitronellol. According to Longinow and Margoliss⁽⁶⁾ it has the following constants:—b.p. (16 mm.), 110.5°; d_4^{20} , 0.835; n_D^{20} , 1.4405.

(2) *Reaction temperature: 300°.* 20 g. of the citronellol gave 0.6 g. of water and 11.0 g. of oily product (d_4^{18} , 0.7769) which was fractionated as shown in Table 6.

Table 6.

Fractions	1	2'	3
B.p.	134–138°	138–144°	Residue
Yield (g.)	2.3	3.6	3.0
d_4^{18}	0.7294	0.7357	—
n_D^{18}	1.4183	1.4224	—

The residue in Table 6 was distilled under the reduced pressure of 17 mm. and gave 2.7 g. of a fraction with b.p. 115–127°; d_4^{18} , 0.8677; n_D^{18} , 1.4536. The fraction 2 in Table 6 seems to consist mainly of 2,6-dimethylheptene-(2).

Linalool.

(1) *Reaction temperature: 100°.* 10 g. of *l*-linalool (b.p. 98–100°/27 mm.; d_4^{18} , 0.8720; n_D^{18} , 1.4668) gave about 8 g. of oily product which was fractionated under the reduced pressure of 21 mm. as shown in Table 7.

Table 7.

The fractions 2 and 3 in Table 7 consist mainly of tetrahydrolinalool. Locquin and Sung⁽¹¹⁾ gave the following constants to tetrahydrolinalool:—b.p. 88–88.5° (14 mm.); d_4^{15} , 0.8360; n_D^{15} , 1.4388.

(2) *Reaction temperature: 200°.* 20 g. of the linalool gave 1.5 g. of water and 17.0 g. of oil (d_4^{18} , 0.7712) which was fractionated as shown in Table 8.

Fractions	1	2	3
B.p. (21 mm.)	To 92°	92–95°	95–98°
Yield (g.)	0.7	4.6	2.4
d_4^{18}	0.7877	0.8402	0.8288
n_D^{18}	1.4334	1.4391	1.4385

Table 8.

Fractions	1	2	3	4	5
B.p.	156–161°	161–165°	165–167°	167–175°	Residue
Yield (g.)	2.8	4.8	0.9	1.6	ca. 1
d_4^{20}	0.7520	0.7564	0.7647	0.7760	—
n_D^{20}	1.4239	1.4257	1.4277	1.4302	—

The fractions 2 and 3 in Table 8 consist mainly of 2,6-dimethyloctene-(1 or 2), while the fraction 1 is a mixture of 2,6-dimethyloctane and 2,6-dimethyloctene-(1 or 2). Kishner⁽¹²⁾ gave to 2,6-dimethyloctene-(1 or 2) the following data:—b.p. (757 mm.), 163–164°; d_0^{20} , 0.7533; n_D^{20} , 1.4286. According to Willstätter and Mayer⁽¹³⁾ 2,6-dimethyloctane has the following constants:—b.p. (724 mm.), 156.5–158°; d_4^0 , 0.741, d_4^{20} , 0.730; while Enklaar⁽¹⁴⁾ gave b.p. (760 mm.), 158–159°; d_4^{15} , 0.7340; n_D^{15} , 1.4135.

(3) *Reaction temperature: 300°.* 20 g. of the linalool gave 1.0 g. of water and 12.6 g. of oily product (d_4^{20} , 0.8113) which was fractionated as shown in Table 9.

(11) *Compt. rend.*, **174**(1922), 1428.

(12) *Chem. Zentr.*, **1911** II, 1925.

(13) *Ber.*, **41**(1908), 1478.

(14) *Ber.*, **41**(1908), 2084.

Table 9.

Fractions	1	2	3	4
B.p.	90–160°	160–165°	165–170°	Residue
Yield (g.)	1.1	2.2	2.5	ca. 5
d_4^{20}	0.7555	0.7791	0.7923	—
n_D^{20}	1.4316	1.4412	1.4458	—

The fractions 2 and 3 in Table 9 consist mainly of 2,6-dimethyloctadiene-(2,7). Chablay⁽¹⁵⁾ gave the following data to it:—b.p. (764 mm.), 169–171°; d_4^{20} , 0.775; n_D^{20} , 1.4482–1.4492 and Asahina⁽¹⁶⁾, b.p. (23 mm.), 68–70°; d_4^{17} , 0.7778; n_D^{20} , 1.4561.

The residue in Table 9 was distilled under the reduced pressure of 16 mm. and gave fractions shown in Table 10.

Table 10.

Fractions	1	2	3
B.p. (16 mm.)	75–85°	85–90°	90–99°
Yield (g.)	1.2	1.8	2.0
d_4^{20}	0.8198	0.8516	0.8730
n_D^{20}	1.4549	1.4600	1.4622

The author's best thanks are due to Dr. H. Inoue for his continued interest and advice.

*The Tokyo Imperial Industrial Research Laboratory,
Hatagaya, Tokyo.*

(15) *Ann. chim.*, [9] **8**(1917), 194.

(16) *Acta Phytochim.* (Japan), 1(1923), 79; *Chem. Zentr.*, **1923** III, 249.

Studies on Nickel and Cobalt in Mineral Springs. I. Nickel Content of Acid Vitriol Springs in Japan.

By Nobuyuki TANAKA.

(Received April 15, 1943.)

Minute quantities of nickel and cobalt are often detected in mineral springs by various methods. For instance, Prof. Kenjiro Kimura⁽¹⁾ found in Japan some twenty mineral springs with nickel and cobalt by the spectroscopic method. But their accurate determination is regarded to be almost impossible on account of their being accompanied by a large amount of iron, as is usually the case.

The possible methods for common determinations of nickel and cobalt include purely chemical, colorimetric, spectrographic, and polarographic determinations. In the present case, the most desirable method, without separating these two elements either from others or from one another, is the spectrographic method. But the usual optical ray method is not so convenient because of the absence of available determination line, as is well known. Prof. K. Kimura and his co-workers⁽²⁾ (the author was one of them) adopted, with great success, the variable internal standard method by x-ray spectroscopy for determination of minute quantities of nickel and cobalt, as previously reported. And applying that method to Kinkei Mineral Spring, Totigi Prefecture, the results of 68 γ Ni/l. and 7.2 γ Co/l. were obtained.

K. Heller, G. Kuhla and F. Machek⁽³⁾ succeeded in determining nickel contents of some mineral springs polarographically, such as "Marienbader Quellen", "Karlsbader Quellen" and "Curiequelle", but failed in the case of cobalt, even to estimate it by the same method. K. Kuroda⁽⁴⁾ also obtained the value of the nickel content of a mineral spring in Japan by the same polarographic method. However, as for cobalt he succeeded only in estimating it by spectroscopy.

While working on nickel and cobalt in mineral springs with an idea to determine them colorimetrically, the author came across the report by E. B. Sandell and R. W. Perlich⁽⁵⁾, in which they described the method for these elements contained in silicate rocks. On the application of Sandell's method for nickel to mineral springs, especially to acid vitriol springs characteristic of our country, satisfactory results were obtained, the report of which is as follows.

(1) Not yet published.

(2) K. Kimura, M. Nakamura and N. Tanaka, *J. Chem. Soc. Japan*, **64**(1943), 349.

(3) K. Heller, G. Kuhla and F. Machek, *Mikrochemie*, **23**(1937), 78.

(4) K. Kuroda, this Bulletin, **16**(1941), 234.

(5) E. B. Sandell and R. W. Perlich, *Ind., Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**(1939), 309.

Determination Method.

E. B. Sandell used Rollet's method⁽⁶⁾ which is considered the most excellent of colorimetric methods for nickel. This method is to compare the colour of an unknown solution developed in nickelic state by dimethylglyoxime with that of the standard solution treated in the same manner, by using Duboscq colorimeter. On the other hand, the method of extracting nickel is due to his own idea, which is based on the extraction of nickel dimethylglyoxime with chloroform from the ammoniacal citrate solution of the sample. The author tried to modify this method, by using Pulfrich photometer instead of Duboscq colorimeter, and to find the optimum condition for determining a minute quantity of nickel in the presence of others.

Standard Solutions and Reagents. Nickel standard solution: Nickel chloride (The Kahlbaum for Analysis) contained a small amount of cobalt, which was detected by x-ray spectrographic method. It was removed by repeating precipitation three times with dimethylglyoxime. The stock solution prepared is 0.536 mg. Ni per c.c. in concentration.

Ferric chloride solution: By five reprecipitations with ammonium chloride and ammonium hydroxide, nickel and cobalt detected x-ray spectrographically in ferric chloride were removed. The concentration of the stock solution is 4.46 mg. Fe per c.c.

Dimethylglyoxime reagent: 1 per cent alcoholic solution.

Dimethylglyoxime and other reagents were assured to contain a negligible amount, if present, of nickel.

Procedure. The determination procedure adopted was as described by E. B. Sandell and R. W. Perlich⁽⁵⁾, except that the concentration of ammonium hydroxide in the final solution was increased, and that the final colorimetric measurement was done objectively, using Pulfrich photometer. This procedure is as follows.

(a) Extraction of nickel.—Remove copper and other elements of the hydrogen sulphide group in mineral waters by hydrogen sulphide, remove thoroughly hydrogen sulphide from the filtrate, and oxidize ferrous iron by nitric acid. Add sufficient amounts of ammonium citrate solution, neutralize the cold solution with concentrated ammonium hydroxide using litmus paper, and add a few drops in excess.

To this ammoniacal citrate solution of the sample add 2 c.c. of 1 per cent alcoholic dimethylglyoxime solution, and shake vigorously for half a minute with two or three portions of chloroform, each having a volume of about 10 c.c. Combine all the chloroform extracts and shake vigorously with 10 c.c. of dilute ammonium hydroxide (1:50). Draw off the chloroform, taking care that no drops of the aqueous phase accompany it, and shake the water layer with a few c.c. of chloroform to recover any suspended drops of chloroform solution.

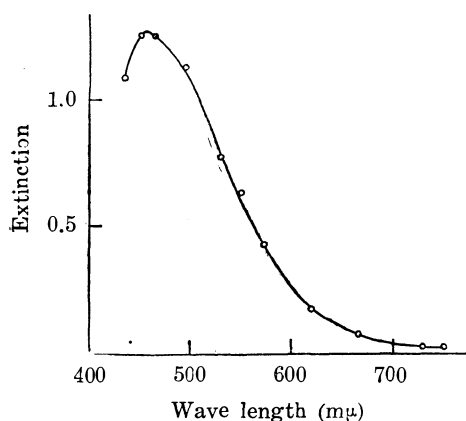
(6) A. P. Rollet, *Compt. rend.*, **183**(1926), 212.

Shake the chloroform solution of nickel dimethylglyoxime vigorously for 1 minute with two portions of 0.5 N hydrochloric acid, each having a volume of 5 c.c.

Transfer the hydrochloric acid solutions to a volumetric flask of suitable size, taking care that no appreciable amount of chloroform is carried over. For colour measurement in a Pulfrich photometer the nickel concentration of the final solution should be at least 0.05 p.p.m.

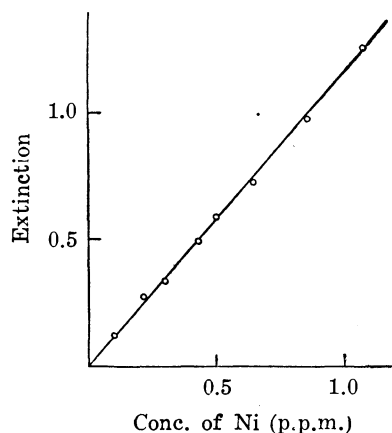
(b) Colour development (standard solution is treated in the same manner as mineral waters from this point).—To the solution to be determined in the volumetric flask, add 5 drops of freshly prepared saturated bromine water, mix, and then add concentrated ammonium hydroxide drop-wise shaking until the colour of bromine disappears. Next, add 0.5 c.c. of 1 per cent alcoholic dimethylglyoxime solution, and mix. Finally, add as much concentrated ammonium hydroxide as needed to get a 2.8 per cent concentration of ammonium hydroxide in the final solution, and dilute to volume with water.

(c) Photometric determination.—The colour should not be measured immediately, but after half an hour at least. The colour intensity of the solutions increases slowly on standing, reaching to the almost constant intensity within half an hour from the colour development, and showing neither increase nor decrease of extinction value for twenty four hours afterwards. The filters employed were S45 (450 $m\mu$) because the extinction maximum of nickelic dimethylglyoxime solution exists near 450 $m\mu$ in wave length, as shown by the extinction curve of Fig. 1. 50 mm.-cells were used.



Concentration of Nickel: 1.072 p.p.m.
Stratum length of Cell: 50 mm.

Fig. 1.



Filter: S 45 (450 $m\mu$)
Cell: 50 mm.

Fig. 2.

Calibration Curve and Single Determination. A calibration curve, covering the range from 0.05 to 1 p.p.m. of the final solution, was prepared, and it is almost linear (Fig. 2). The mean error of single determinations of standard solutions did not exceed ± 2 per cent, as shown in Table 1.

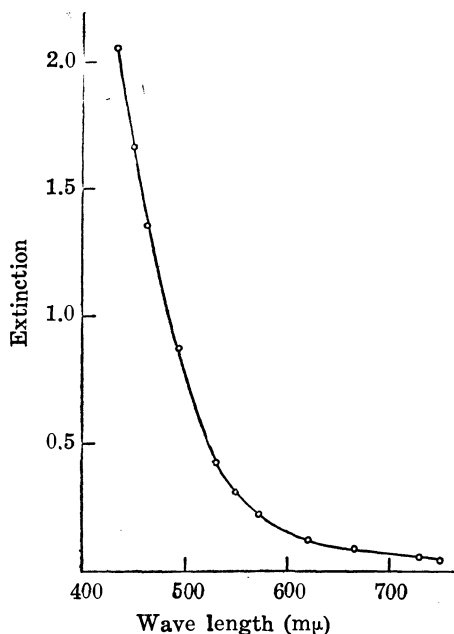
Table 1.

Ni present p.p.m.	Scale reading	Ni found p.p.m.	Error p.p.m.
0.100	0.121	0.107	+0.007
0.161	0.193	0.168	+0.007
0.161	0.192	0.167	+0.006
0.214	0.275	0.239	+0.025
0.300	0.337	0.291	-0.009
0.375	0.433	0.373	-0.002
0.375	0.425	0.369	-0.006
0.429	0.492	0.424	-0.005
0.500	0.594	0.511	+0.011
0.643	0.728	0.627	-0.016
0.858	0.974	0.839	-0.019
1.072	1.251	1.079	+0.007

Discussions on Some Interfering Substances and Extraction of Nickel. The improvement made to Rollet's method was in concentration of ammonium hydroxide in the final solution to be measured. The reproducibility was increased and the colour due to copper which can not be avoided according to Rollet's method with low ammonium hydroxide concentration, is extinguished, as a result of the improvement. But the presence of a large amount of copper interferes with or decreases the colour development of nickelic dimethylglyoxime, so that if any solution to be analysed contains such an amount of copper as above mentioned, hydrogen sulphide must be used to remove it. Some elements of the hydrogen sulphide group are also necessary to be treated in the same manner as for copper.

Cobalt is another element influencing the nickel determination by nickelic dimethylglyoxime method. The extinction maximum of cobalt dimethylglyoxime solution ranges less than $434\text{ m}\mu$, as is shown by the extinction curve for cobalt (Fig. 3), which is prepared by using Pulfrich photometer in the same manner as for nickel. As its degree in the case of the filter S45, however, is about one-eighteenth of that for nickel, so much consideration is not required for cobalt in the case of mineral springs.

Generally speaking, any element which interferes with the determination by Rollet's method, interferes more or less in the case of this improved method too, but less than the former.



Concentration of Cobalt: 31.60 p.p.m.
Stratum length of Cell: 50 mm.

Fig. 3.

Some tests were made of Sandell's method for extracting nickel from the solutions containing a large amount of iron, which were artificially prepared with the standard solutions of iron and nickel. As shown in Table 2, the results were as satisfactory as Sandell's work.

Table 2.

Ni present γ	Fe added mg.	Ni found γ	Error γ
0	45.5	1.8	+1.8
0	45.5	1.6	+1.6
0	45.5	0.6	+0.6
13.4	45.5	13.8	+0.4
26.8	45.5	25.8	-1.0

Determination of Nickel in Acid Vitriol Springs.

The author determined the nickel content of some acid vitriol springs in Japan, which are given in Table 3. Iron in them was determined gravimetrically or colorimetrically, and for copper the colorimetric or polarographic method was applied. These results are also given in Table 3. Determinations of iron or copper, some of the values thereof are gratefully taken from the papers by K. Kuroda^{(4) (7)}, were made with the intention of comparing them with nickel and drawing out something interesting from them.

In Table 4 are shown the percentage of nickel in the total residue and the atomic ratio Ni/Fe, both calculated from analytical results represented in Table 3. The percentage of nickel ranges from 0.00026 to 0.0087% of total residue. The average is 0.0024%, which is far less than either Clarke number for nickel or the mean nickel content of igneous rocks. Clarke number for nickel is 0.01%, whilst F. W. Clarke⁽⁸⁾ gave 0.031% Ni for the latter. Even the highest is below them.

As regards the values of the atomic ratio Ni/Fe, it is seen that the maximum is $8.5_9 \times 10^{-4}$, while the minimum is 0.67×10^{-4} . Any and every value of Ni/Fe, therefore, falls between 0.67×10^{-4} and $8.5_9 \times 10^{-4}$, the average being $2.6_8 \times 10^{-4}$. The ratio Ni/Fe for either Clarke number or the mean content of igneous rocks is far more than that of acid vitriol springs described in the present paper; according to Clarke number it is 2.02×10^{-3} , and for igneous rocks, for example, 5.81×10^{-3} is given⁽⁹⁾.

It is supposed that the ratio in acid vitriol springs is similar to that in iron sulphide ores such as pyrite or arsenopyrite, although the exact comparison has been difficult so far for lack of accurate determinations of nickel there.

Further generalization, however, must be avoided because of lack of analysis and the partial selection of samples.

(7) K. Kuroda, this Bulletin, **16**(1941), 69.

(8) F. W. Clarke, "Data of Geochemistry," 5th Ed., p. 29, Washington (1924).

(9) Calculated from data represented in (8).

Table 3.

Sample No.	Mineral spring (Prefecture)	Date when the water was taken	Temp. °C.	pH	Total residue g./l.	Ignition residue g./l.	Ni content γ /l.	Fe content g./l.	Cu content mg./l.
1	Wakesui (Okayama)	Nov. 2, 1934	—	—	85.94	27.39	2080	17.3474	—
2	Anizaka (Okayama)	Nov. 3, 1934	—	2.0	13.281	4.313	172	2.0310	—
3	Sudōriyama (Okayama)	Nov. 3, 1934	—	2.2	4.444	1.444	69	0.5124	—
4	Ōhira-kōzān Naka-kō (Okayama)	Nov. 3, 1934	—	2.2	8.980	6.545	299	0.3391	—
5	Isiyama (Okayama)	Nov. 3, 1934	—	2.0	4.01	1.40	43	0.6096	—
6	Aoki (Yamanasi)	Nov. 11, 1940	—	2.9	15.24	4.29	94	0.6330	4.3
7	Aoki (Yamanasi)	Jun. 1941	—	2.9	22.45	6.34	133	1.6968	14.6
8	Aoki No. 1 (Yamanasi)	Sep. 28, 1941	11.2	4.0	4.18	1.35	44	0.3347	—
9	Aoki No. 2 (Yamanasi)	Sep. 28, 1941	14.0	2.9	11.63	3.39	231	0.9373	—
10	Aoki No. 3 (Yamanasi)	Sep. 28, 1941	14.2	2.9	9.18	2.93	173	0.6275	—
11	Kinkei (Totigi)	May 5, 1940	10.0	2.4	—	—	53	—	1.033
12	Kinkei (Totigi)	Jun. 2, 1941	8.8	2.4	3.62	1.13	62	0.5182	2.2
13	Kinkei a. (Totigi)	Nov. 6, 1942	8.0	2.4	2.230	0.770	194	0.291	—
14	Kinkei b. (Totigi)	Nov. 6, 1942	5.8	2.4	2.123	0.756	170	0.236	—
15	Yoemon-Yu Yunohanazawa (Kanagawa) .	Dec. 11, 1938	78.0	2.3	1.72	—	4.4	0.0392	—
16	Tyōsinokuti (Totigi)	Nov. 7, 1942	9.0	3.3	0.3296	0.1569	4.1 ₅	0.0104	—

Table 4.

Sample No.	Mineral spring (Prefecture)	Date when the water was taken	Ni content % (in total residue)	Fe content % (in total residue)	Ni/Fe (atomic ratio) $\times 10^{-4}$
1	Wakesui (Okayama)	Nov. 2, 1934	0.0024	20.18	1.1 ₄
2	Anizaka (Okayama)	Nov. 3, 1934	0.0013	15.29	0.81
3	Sudōriyama (Okayama) ..	Nov. 3, 1934	0.0016	11.53	1.2 ₈
4	Ōhira-kōzan Naka-kō (Okayama)	Nov. 3, 1934	0.0033	3.78	8.5 ₉
5	Isiyama (Okayama)	Nov. 3, 1934	0.0011	15.20	0.67
6	Aoki (Yamanasi)	Nov. 11, 1940	0.00062	4.15	1.4 ₁
7	Aoki (Yamanasi)	Jun. 1941	0.00059	7.56	0.75
8	Aoki No. 1 (Yamanasi) ..	Sep. 28, 1941	0.0011	8.01	1.2 ₅
9	Aoki No. 2 (Yamanasi) ..	Sep. 28, 1941	0.0020	8.06	2.3 ₅
10	Aoki No. 3 (Yamanasi) ..	Sep. 28, 1941	0.0019	6.83	2.6 ₂
11	Kinkei (Totigi)	May 5, 1940	—	—	—
12	Kinkei (Totigi)	Jun. 2, 1941	0.0018	14.32	1.1 ₄
13	Kinkei a. (Totigi)	Nov. 6, 1942	0.0087	13.05	6.3 ₄
14	Kinkei b. (Totigi)	Nov. 6, 1942	0.0080	11.11	6.8 ₆
15	Yoemon-yu Yunohanazawa (Kanagawa)	Dec. 11, 1938	0.00026	2.28	1.0 ₇
16	Tyōsinokuti (Totigi)	Nov. 7, 1942	0.0013	3.16	3.8 ₀

Details on Some Mineral Springs.

Wakesui, Okayama Prefecture. This mineral water contains a tremendous amount of inorganic salts, most of them being ferric and ferrous sulphates. The present analyses show the total residue, the iron and nickel contents in the water, to be the richest in Japan, as represented in Table 5. The last of these, above all, is the most interesting subject.

Table 5.

	Wakesui (Okayama Prefecture)	The richest content which has been published up to the present		
		Content	Spring (Prefecture)	Determined by
Total residue	85.94 g./l.	77.1 g./kg.	{ Arima-Sin Onsen (Hyōgo)	Chemical Institute, Faculty of Science, Imperial University of Tokyo.
Fe ⁺⁺ +Fe ⁺⁺⁺	17.3474 g./l.	{ 16.214 g./kg. (sp. gr. 1.0683)	Mituisi (Okayama)	The Ōsaka Imperial Hygienic Laboratory.
Ni	2380 γ/l.	68 γ/l.	{ Kinkei (Totigi)	{ Chemical Institute, Faculty of Science, Imperial University of Tokyo.

Aoki, Yamanasi Prefecture. The mineral water of Aoki is considered to be a kind of mine water, because it emerges halfway up Mt. Tubakuro-

atamayama, where a zinc mine is located. In the previous paper, K. Kuroda and the present author⁽¹⁰⁾ reported on it, as containing remarkable amounts of magnesium and zinc. There are three springs in a row, named No. 1, No. 2, and No. 3. The comparison of the conditions and of the constituents of these springs are represented in Tables 6a. and 6b., all samples being taken at the same time. From the view-point of similarity

Table 6a.

Spring	No. 1	No. 2	No. 3
Temp. (-C)	11.2	14.0	14.2
pH	4.0	2.9	2.9
Flow of water (l./min.)	3.7	0.70	0.25
Total residue (g./l)	4.18	11.63	9.18
Ignition residue (g./l.)	1.35	3.39	2.93
Heavy water content (density difference)	—	-0.13 γ	—

Table 6b.

	Content in g./l.			Content in % (in total residue)		
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3
Ca ⁺⁺	0.1258	0.0679	0.0679	3.01	0.58	0.74
Mg ⁺⁺	0.2207	0.3676	0.4689	5.28	3.16	5.11
Fe ⁺⁺	0.3306	0.7452	0.5923	7.91	6.41	6.45
Fe ⁺⁺⁺	0.0041	0.1921	0.0352	0.098	1.65	0.38
Al ⁺⁺⁺	0.1523	0.3750	0.3506	3.64	3.22	3.82
Zn ⁺⁺	0.0367	0.1434	0.0561	0.88	1.23	0.61
Ni ⁺⁺	0.000044	0.000231	0.000173	0.0011	0.0020	0.0019
H ₂ SiO ₃	0.0811	0.2232	0.2161	1.94	1.92	2.35

in the temperature, pH value and the percentage in the total residue, it is presumable that springs No. 2 and No. 3 might have the same source, while the water of spring No. 1 might come through a different path, as pH value and other conditons of it differ from the others to some extent. The determination of the heavy water content of this spring shown in Table 6a. is by courtesy of S. Oana, and according to him, it seems that the water of Aoki does not originate in rain water, but in a river, as is inferred from its density difference of -0.13 γ .

Kinkei, Totigi Prefecture. Analytical results of this mineral water which is typical of the kind, are comparatively abundant, most of them being credited to K. Kuroda. He detected or determined many elements in it, including nickel, by various methods. In one⁽⁴⁾ of his papers we find 0.000066 g./l. as the nickel content of this spring, which was determined by the polarographic method. As described before, the value of nickel in the same sample determined x-ray spectroscopically is 68 γ /l., or 0.000068 g./l., and colorimetrically 62 γ /l. (0.000062 g./l.). These results

(10) K. Kuroda and N. Tanaka, this Bulletin, 17(1942), 1.

indicate a slight difference between the findings by the three methods, and this fact tends to prove that this water contained 60–70 γ of nickel per litre, and that the values by different methods described above are comparable with each other.

Analytical results of nickel are so far too incomplete for discussing changes of its content, of the percentage in the total residue and of the atomic ratio of iron to nickel, wrought in a long course of time. It may be said, however, that the augment of salinity does not necessarily mean the augment of nickel content, no less the augment of iron and the kind, and also that the nickel content, the percentage in the total residue and the atomic ratio Ni/Fe cover respectively a certain definite range, so far as the same condition continues.

When the water of a spring emerges into the open air it begins to undergo changes. The following data may suggest what changes will occur to the nickel content and its conditions. The waters of sample number 14 and 15 in Tables 3 and 4 were taken at the same time but in different places; the former marked (a.), was taken where the spring emerges and flows down, while the other marked (b.), some twenty meters below (A).

In order to compare the contents of sample (a.) with those of sample (b.), determinations of some elements in them were made, which are shown in Table 7.

Table 7.

Sample No.	13	14
Spring	Kinkei a.	Kinkei b.
Temp. ($^{\circ}$ C)	8.0	5.8
pH	2.4	2.4
Total residue (g./l.)....	2.230	2.123
Ignition residue (g./l.)....	0.7700	0.7555
Fe ⁺⁺ (g./l.)	0.2257	0.0892
Fe ⁺⁺⁺ (g./l.)	0.065	0.147
Ni (γ /l.)	194	170
As (γ /l.)	637.6	407.2
Fe ⁺⁺ +Fe ⁺⁺⁺ (g./l.)	0.291	0.236
(Fe ⁺⁺ +Fe ⁺⁺⁺)/Ni $\times 10^{-4}$..	6.3 ₄	6.8 ₆

Sample (b.) was lower in amounts of all constituents except ferric iron, which is remarkably higher. As the water flowed down, it might have been oxidized by air and subsequently its ferric iron content increased rapidly. The depression of total iron content may be ascribed wholly or partly to deposition of an ocherous ferric hydroxide, a

noticeable amount of which is always found around the spring.

The following experiment may demonstrate whether such a deposit accompanies nickel or not. If waters of this kind are kept standing in a laboratory, ferric hydroxide precipitates in a while. The distribution of nickel between the precipitate and the filtrate, both produced in such a way, is illustrated by the atomic ratio Ni/Fe in Table 8. As a result, it

Table 8.

	Ni content	Fe content	Ni/Fe (atomic ratio)
Precipitate	less than 2 γ	0.2333 g.	{ less than 1/116000
Filtrate	53 γ /l.	0.06495 g./l.	1/1230

is found that the greater part of nickel contained in the original water remains in the filtrate, and that nickel concentrates itself there. This phenomenon of Kinkei Mineral Spring may be found likewise in other waters of the kind, and this phenomenon occurring in a laboratory may also occur in nature.

Summary.

The determination method for nickel in mineral springs and some applications of it have been described. The method of extracting nickel was taken from Sandell's report, which is based on the extraction of nickel dimethylglyoxime from ammoniacal citrate solution using chloroform. For the purpose of obtaining an accurate determination, some improvements were made on Rollet's method; as the concentration of ammonium hydroxide in the final solution was made higher, the reproducibility was increased, and therefore, Pulfrich photometer could be employed instead of Duboscq colorimeter. The mean error of the determinations did not exceed ± 2 per cent.

Some fifteen samples of acid vitriol springs were analysed in connection with nickel and a few other elements. The richest in nickel was Wakesui, Okayama Prefecture, with the richest total residue and iron content. The percentage of nickel in the total residue ranged from 0.00026 to 0.0087%, and the average is 0.0024%, showing a far higher value against either Clarke number for nickel or the percentage of the mean nickel content of igneous rocks, while the ratio Ni/Fe of the present analyses covers the range from 0.67×10^{-4} to 8.5×10^{-4} , the average of which is 2.68×10^{-4} , far less than either 2.02×10^{-3} of Clarke number or 5.81×10^{-3} of igneous rocks.

Finally, details on some springs,—Wakesui, Okayama Prefecture, Aoki, Yamanashi Prefecture, and Kinkei, Totigi Prefecture—have been related. The distribution of nickel between the ochreous ferric hydroxide precipitated from the water of Kinkei and its filtrate has been represented and the answer to the question whether the deposit of ferric hydroxide from waters of the kind accompanies nickel or not, suggested.

The author wishes to express his hearty thanks to Prof. Kenjiro Kimura for his kind guidance in the course of this study. He is also grateful to Dr. Shinya Oana who has given valuable data and most helpful suggestion in the interpretation of the relationship between the spring and its origin. Dr. Kazuo Kuroda has given his kind advice and encouragement on all occasions, and permitted the author to include some of his works in the present paper. His generosity is greatly appreciated. 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.

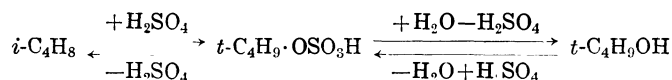
*Chemical Institute, Faculty of Science,
Imperial University of Tokyo.*

Synthesis of Tertiary Butyl Alcohol by the Hydration of Isobutylene. II. Separation of Tertiary Butyl Alcohol by the Distillation of Diluted Sulphuric Acid Solution, and on the "Porous Substance Effect", "Stirring Effect" and "Agitation Effect".⁽¹⁾

By Masaharu KATUNO.

(Received January 19, 1943.)

The product of the absorption of isobutylene by sulphuric acid without polymerisation has been considered to be composed of the following equilibrium mixture.⁽³⁾



For the separation of tert-butanol from the mixture, it is in general neutralised with alkali before distillation, in order to avoid the regeneration and the polymerisation of isobutylene.⁽²⁾ tert-Butanol can be separated almost quantitatively by this method, the yield amounting to about 95% of the theoretical.⁽³⁾

In the present investigation, separation of tert-butanol from the absorption product of isobutylene without neutralising sulphuric acid with alkali has been attempted. It is described in a patent⁽⁴⁾ that about 80% of tert-butanol can be separated by the rapid steam distillation of tert-butanol from 35–40% aqueous sulphuric acid solution. In the present investigation, tert-butanol has been distilled from the absorption product of isobutylene with sulphuric acid after dilution with water to varying concentrations, and it has been observed that under optimum conditions, tert-butanol can be separated in about 60–80% theoretical yields with small regeneration of isobutylene. It has been observed that the regeneration of isobutylene increases markedly by the addition of the powder of porous substances such as pumice powder. Its mechanism has been discussed, and the analogous phenomena, observed in the other cases, have been summarised by the term "agitation effect."

Experimental Apparatus and Procedure. 1. *Absorption of Isobutylene*: The apparatus used was the same as that used in the polymerisation of isobutylene⁽³⁾, which is simpler than that used in the 1st

(1) This paper is the 7th report on the hydration of olefins to alcohol. M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **43**(1940), 5B, 8B, 11B; **44**, 275B, 279B, 392B.

(2) Butlerow, *Ann.*, 1876, **180**, 246; 1877, **189**, 48; Read and Priestley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 1512; L. Vanino, *Präparative Chem.*, 1923, Bd. 2, S. 36, etc.

(3) M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1941, **44**, 102B.

(4) B. T. Brooks, U.S.P. 1,904,200 (1933); *Ind. Eng. Chem.*, 1935, **27**, 286.

report⁽⁵⁾ on the hydration of isobutylene. Isobutylene was absorbed by 67% aqueous sulphuric acid solution (143 g.) below 20°C. with vigorous stirring, accompanied by a little polymerisation, in a three necked flask. In most cases, about 50–65 g. of isobutylene was absorbed, and the amount was known from the increased weight of the flask.

2. *Dilution with Water*: The absorption product was then diluted with varied amount of water with vigorous stirring below 20°C. The amount of water which was to combine with isobutylene into tert-butanol, and to be distilled with it forming azeotropic mixture (b.p. 79.9°C.; H₂O:11.76%) was added in excess, and the amount of water to be added to the absorption product of isobutylene, using 143 g. of 67% acid, was calculated by the following formula:

$$\begin{aligned} \text{Amount of water to be added (c.c.)} &= (100 \times \frac{R_{H_2O}}{R_{H_2SO_4}} - 43) \\ &+ (\text{amount of absn. of } i\text{-C}_4\text{H}_8) \times \left(\frac{18}{56} + \frac{74}{56} \times \frac{11.8}{88.2} \right) \\ &= (100 \times \frac{R_{H_2O}}{R_{H_2SO_4}} - 43) + 0.498 \times (\text{Amt. of absn. of } i\text{-C}_4\text{H}_8). \end{aligned}$$

The ratio R_{H₂SO₄}:R_{H₂O} (by wt.), or the dilution concentration of acid, represents the ratio of H₂SO₄ and H₂O by weight, which is to be realised when tert-butanol has been completely distilled off from the mixture as ideal azeotropic mixture (H₂O:11.76%).

3. *Separation of tert-Butanol by Distillation*: The diluted product was distilled in most cases using an ordinary branched flask, without using fractionating column, in the presence of a piece of unglazed porcelain to avoid bumping. The distillate was collected in a conical flask, which was attached tightly to the adapter, which has a branch tube. The branch tube of the adapter was connected to the gas holders of Mariotte bottle type,⁽⁶⁾ of about 10 l. content, to collect gas by substituting saturated solution of sodium chloride. The outlet of the gas in the Mariotte bottle was kept under slightly lower pressure than atmospheric, by about 1–2 cm. height of saturated NaCl solution.

The distillation was carried out collecting the gas formed, and was continued for some time after having almost distilled tert.-butanol to complete its distillation. The volume and pressure of the gas collected was measured, and was analysed for isobutylene by absorbing with 87% sulphuric acid. The amount of isobutylene collected was, however, not the total amount of isobutylene formed, a considerable amount remaining in the space of the distillation apparatus.

The distillate, composed of dilute aqueous solution of tert.-butanol and polymerised oil, was then separated from polymerised oil by the same treatment as described in the previous paper.⁽⁵⁾ The aqueous solution of tert.-butanol was then distilled through 30 cm. Widmer column, till

(5) M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **44**(1941), 392B.

(6) Cf. M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **41**(1938), 75B.

water distils at its boiling point after complete distillation of aqueous azeotropic mixture of tert.-butanol. The yield and density (d_4^{20}) of the distillate was measured, and the yield of tert.-butanol was calculated comparing with the density of tert.-butanol-water system.⁽⁷⁾

4. *Materials*: Isobutylene: Commercial extra pure isobutanol was dehydrated with activated alumina below 400°C., generally at about 370–380°C., and the isobutylene formed was stored in a gas holder of about 1 m³ content.

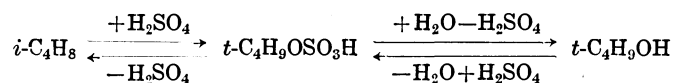
Experimental Results. The results are summarised in Table 1. When the absorption product of isobutylene was diluted to the dilution concentration of less than 30% ($\text{RH}_2\text{SO}_4:\text{RH}_2\text{O} < 30:70$ by weight; see experimental part), tert.-butanol is distilled in the theoretical yield of about 68–80% with slight regeneration and polymerisation of isobutylene (Expt. DB318, DB347 and DB 37). However, by the dilution of the acid to $\text{RH}_2\text{SO}_4:\text{RH}_2\text{O} \rightleftharpoons 40:60$ (DB 312) or 50:50 (DB 314), the regeneration of isobutylene increases markedly, and the polymerisation of isobutylene also increases in the latter case with decreasing yield of tert.-butanol (59% and 42%, respectively).

The increase in the amount of isobutylene absorbed by a definite amount of 67% sulphuric acid (143 g.), from 58 g. (DB318) to 96 g. (DB315), increases the regeneration of isobutylene, from 9.6% to 15.8%, with decrease in the theoretical yield of tert.-butanol, from 74% to 68%.

The use of fractionating column in the distillation also increases the regeneration of isobutylene (DB 310), probably due to the partial return of vaporised tert.-butanol into the acid phase to increase the chance of the dehydration into isobutylene.

All other distillations described before were carried out in the presence of a piece of unglazed porcelain, in order to avoid the bumping. The addition of 5 g. of pumice powder in the acid phase in the distillation causes a marked increase in the regeneration of isobutylene, to about 44–45% (DB 313, DB 350), with the decrease in the yield of tert.-butanol to about 43–46% of theoretical. This fact shows that the existence of a large amount of the sources of foams in the liquid phase is unfavourable for the distillation of tert.-butanol, as discussed later.

Discussions of the Results. 1. *Comparison with the "Indirect Polymerisation"*⁽⁸⁾ of isobutylene: The absorption product of isobutylene with 67% sulphuric acid or its diluted product with water may be considered to be composed of the following equilibrium mixture:



The same equilibrium mixture is also obtained by mixing tert.-butanol,

(7) Landolt Tab., 5te Aufl. Bd. I, 454, (1923) Doroshewsky, *J. Russ. Phys. Chem. Ges.*, **43**(1911), 66; Young and Fortey, *J. Chem. Soc.*, **81**(1902), 716, 735; Petero and Mieli, *Gazz.*, **37**, 11 (1907), 335.

(8) M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **45**(1942), 181B.

Table 2.1. Separation of *tert*-Butanol by the Distillation of diluted aqueous acidic Solution.

Exptl. no.	Absorption of Isobutylene (143 g of 67% sulphuric acid)				Dilution of the Ab- sorption Prod.		Regenerated <i>i</i> -C ₄ H ₈ collected				Polymer ⁽¹⁾		<i>tert</i> -Butanol							Sum of the theor. yield (%)
	Temp. (°C)	Time (hrs)	Amount absorbed		Water added (c.c.)	Concn. of acid after distillation of <i>t</i> -C ₄ H ₉ OH-H ₂ O azeotr. mixt., etc.	Vol. (l.) (0 C 1 atm.)	Content of <i>i</i> -C ₄ H ₈ (vol. (%))	Yield (g.)	Theor. yield (%)	Yield (g.)	Theor. yield (%)	Aqueous Solution					Yield of <i>t</i> -C ₄ H ₉ OH (g.)	Theor. yield (%)	
			(g.)	(mol.)									Yield (g.)	<i>d</i> ₄ ²⁰	Content of <i>t</i> -C ₄ H ₉ OH (%)	Yield of <i>t</i> -C ₄ H ₉ OH (g.)	Theor. yield (%)			
DB37	14-18	4 ⁵ / ₆₀	62.5	1.11	390	H ₂ SO ₄ :H ₂ O::20:80 (by wt.)	3.1 ₂	50	3.6 ₅	5.8	2.5	4.0	100.5	0.8663	65.5	65.8	79.0	89.4		
DB347	14-17	4 ⁵ / ₆₀	57.3	1.02	386	H ₂ SO ₄ :H ₂ O::20:80	2.4 ₈	48.3	2.9 ₉	5.2	3.8	6.6	129.8	0.9124	45.8	59.4	78.5	90.3		
DB318	15-18	3 ²⁵ / ₆₀	57.5	1.02 ₅	219	H ₂ SO ₄ :H ₂ O::30:70	3.3 ₃	65.8	5.5 ₃	9.6	1.7	3.0	109.4	0.8990	51.6	56.5	74.1	87.1		
DB312	14-18	5 ⁵ / ₆₀	73.5	1.31	144	H ₂ SO ₄ :H ₂ O::40:60	7.1 ₅	81.9	14.5 ₃	19.8	3.9	5.3	175.9	0.9437	32.3	56.8	53.5	83.6		
DB314	16-17	4 ⁵⁵ / ₆₀	60.5	1.08	87	H ₂ SO ₄ :H ₂ O::50:50	7.3 ₃	86.7	15.8 ₁	26.2	9.9	16.3	119.9	0.9537	27.8	33.3	41.7	84.2		
DB315	14-19	7 ¹⁰ / ₆₀	96	1.71	238	H ₂ SO ₄ :H ₂ O::30:70	7.0 ₂	86.6	15.2 ₀	15.8	3.1	3.2	141.8	0.8781	61.5	85.8	67.6	86.6		
DB310*	14-19	5 ² / ₆₀	63	1.12	221	H ₂ SO ₄ :H ₂ O::30:70	5.6 ₈	76.7	10.9 ₀	17.3	1.1	1.7	142.2	0.9277	39.2	55.8	62.1	81.1		
DB313**	14-18	4 ²⁵ / ₆₀	51	0.91	216	H ₂ SO ₄ :H ₂ O::30:70	{9.3 ₉ 0.9 ₂ }	87 89	22.4 ₆	44.1	1.1	2.8	163.5	0.9732	18.2	30.7	45.5	92.4		
DE350***	14-18	4 ⁵⁵ / ₆₀	58.0	1.03	219	H ₂ SO ₄ :H ₂ O::30:70	{9.6 ₃ 1.5 ₅ }	93.1 93.2	26.0	44.8	1.8	3.1	98.4	0.9406	33.7	33.2	43.3	91.2		

(1) The polymer had a camphor-like odor in the most cases.

(2) The dilution concentration.

* Distilled with 30 cm. Widmer column.

** Distilled with 5 g. of pumice powder.

*** Distilled with 5 g. of pumice powder.

water and sulphuric acid. On heating the mixture, the equilibrium shifts to the side of dehydration to generate isobutylene, and the polymerisation or the "indirect polymerisation" takes place in the case of higher concentration of acid, as described in the previous papers⁽⁵⁾. The polymerisation becomes slow by the decrease of the concentration of acid, and only a small amount of polymer was formed with the lower concentration of acid lower than $\text{RH}_2\text{SO}_4:\text{RH}_2\text{O} \rightleftharpoons 40:60$. There is also the possibility that the small amount of polymer obtained was not formed in the course of distillation, but slightly in the course of the absorption of isobutylene with sulphuric acid. The regeneration of isobutylene takes place even with diluted acid, however, it decreases with the decreasing concentration of acid.

2. *The "Agitation Effect"*: It has been observed by the author in some cases⁽⁹⁾ that the side reaction of generating gas from liquid reaction mixture, where a main reaction is taking place, is promoted by the vigorous mechanical stirring or by the addition of the powder of porous substances, such as pumice⁽⁹⁾. However, the increase in the generation of isobutylene with pumice powder in the present investigation is somewhat different from the above cases in the fact that the gas or isobutylene is formed in the mere distillation of acidic tert.-butanol solution, and not as the side reaction of other main chemical reaction. It may be explained as follows. Namely, the regeneration of isobutylene takes place by the shift of the equilibrium to the side of dehydration due to the rise of temperature. When the distillation is carried out without or with only a piece of unglazed porcelain, isobutylene formed saturates and then supersaturates in the liquid phase, with only small generation of gas. The increase in the concentration of isobutylene in the liquid phase suppresses the proceeding of the reversible reaction to form isobutylene in the liquid phase. The temperature rises till the distillation takes place, increasing the vapor pressure of tert.-butanol, water etc., and tert.-butanol and water distils with relatively small formation of isobutylene.

When pumice powder is added in the liquid phase, isobutylene formed cannot supersaturate in the liquid phase, generating in innumerable foams into the gas phase, after saturation in the liquid phase. The lower concentration of isobutylene in the liquid phase promotes the rapid proceeding of the reversible reaction to form isobutylene, which successively generates into the gas phase. The distillation takes place at relatively low temperature due to the marked generation of isobutylene, which causes the distillation of tert.-butanol and water relatively small against isobutylene, due to their lower vapor pressures at the lower distillation temperature. Thus the generation of isobutylene increases with the decreasing yield of tert.-butanol by the addition of pumice powder.

The phenomenon of the increase in the formation of gaseous products from liquid reaction mixture by the addition of powder of porous substances is named now "the porous substance effect", and that by the mechanical stirring "the stirring effect", both effects being named

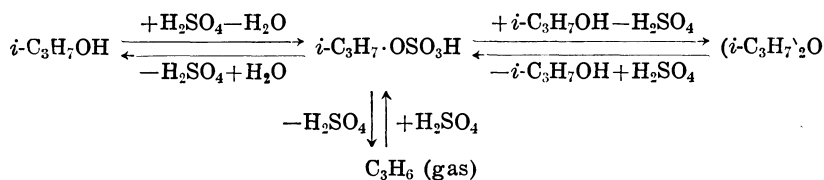
(9) M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **41**(1938), 79B, **43**(1940), 8B, **45**(1942), 181B.

generically "the agitation effect". Some "agitation effects" hitherto observed by the author have been summarized in the following.

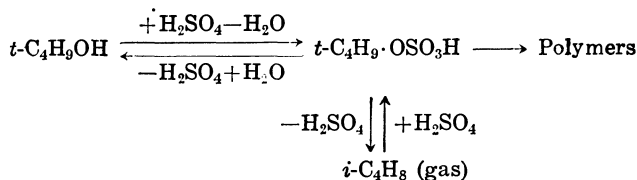
The "agitation effect" is observed when the reversible reaction B to form gaseous reaction product from liquid phase takes place parallel with the main reaction A in the liquid phase. When the reaction is carried out without stirring or addition of powder of porous substances, the gaseous reaction product of the reversible reaction B saturates and then supersaturates in the liquid phase to increase its concentration, which suppresses the proceeding of the reversible reaction B, with relatively small yield of gaseous products. The main reaction A proceeds with good yield of the product. However, when the reaction mixture is stirred vigorously or mixed with pumice powder, the gaseous reaction product cannot supersaturate in the liquid phase, due to the rapid generation into gas phase after saturation. The reversible reaction B proceeds rapidly to form gaseous product successively due to the decrease in its concentration in the liquid phase. The reaction B is promoted thus by the mechanical stirring or by the addition of powder of porous substances, with the decrease in the yield of the reaction product of A.

The examples of the "agitation effect" observed hitherto are as follows.

(1) The formation of propylene in the etherification of isopropyl alcohol with sulphuric acid ("porous substance effect" and "stirring effect")⁽¹⁰⁾. (2) The regeneration of propylene in the hydrolytic distillation of the absorption product of propylene with sulphuric acid followed by dilution with relatively small amount of water ("porous substance effect")⁽¹¹⁾. These two cases are based on the following reactions.



(3) The regeneration of isobutylene in the "indirect polymerisation"⁽¹¹⁾ of isobutylene or in the polymerisation of the mixture of tert-butanol, water and sulphuric acid. ("porous substance effect" and "stirring effect")

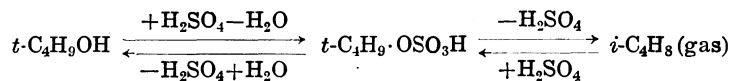


(4) The regeneration of isobutylene in the distillation of the dilute aqueous sulphuric acid solution of tert.-butanol. ("porous substance

(10) M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **41** (1938), 77B, 79B.

(11) M. Katuno, *ibid.*, **43** (1940), 8B.

effect"). This case is somewhat different from the above three cases in the fact that isobutylene gas is formed in the mere distillation of acidic solution of tert-butanol, not accompanied with the main reaction in the liquid phase, and is based on the following reaction.



Although "stirring effect" was not tested in a few cases, mentioned above, it may be also observed accompanied with the "porous substance effect".

Summary.

1. The separation of tert-butanol by the distillation from diluted aqueous sulphuric acid solution has been studied as the method of separation of tert-butanol from the absorption product of isobutylene with sulphuric acid without neutralising acid with alkali. By the suitable dilution of the absorption product, tert-butanol can be separated in the theoretical yield of about 68–80%, with small regeneration and polymerisation of isobutylene. The regeneration of isobutylene increases and the polymerisation takes place in a considerable extent with increasing concentration of acid. The increase in the absorption of isobutylene with a definite amount of acid, or the use of fractionating column in the distillation increase the regeneration of isobutylene.

2. The distillation in the presence of pumice powder increases markedly the formation of isobutylene with the decrease in the yield of tert-butanol. An explanation has been given.

3. The marked increases in the formation of gaseous product from liquid reaction mixture by the addition of powder of porous substances, such as pumice powder, and by the vigorous mechanical stirring have been named as "the porous substance effect" and "the stirring effect" respectively, both being named generically as "the agitation effect". Some examples of the "agitation effect" observed hitherto have been summarized.

The author wishes to express his thanks to Mr. Yosisada Ban and Mr. Matake Kurokawa for their guidance, and to Mr. S. Nagaoka and Mr. Y. Oonogi for their assistance in the experiments.

*Imperial Fuel Research Institute,
Kawaguti, Saitama Prefecture.*

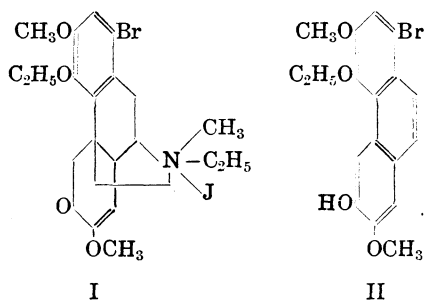
Über den Hofmannschen Abbau von 1-Brom-äthylsinomenin-jodäthylat⁽¹⁾.

Von Kakuji GOTO und Masanobu NAGAI.

(Eingegangen am 11. März 1943.)

In den letzteren Mitteilungen, haben wir eine Reihe von den Derivaten von 3,4,6,7-Tetra-oxy-phenanthren beschrieben. Diese Untersuchung macht eine Ergänzung zu den isomerischen Methyl- und Äthyläther von dem obigen Phenanthren.

Da 1-Brom-sinomenin sehr schwer mit Nitroso-äthyl-urethan und Alkali äthylierbar ist, wurde es direkt mit Alkali und Äthyl-jodid ins 1-Brom-äthylsinomenin-jodäthylat (I) umgewandelt, dabei war die Ausbeute fast quantitativ. Durch Hofmannschen Abbau in sehr verdünntem Alkohol hat dieses Jodäthylat



1-Brom-3,7-dimethoxy-4-äthoxy-6-oxy-phenanthren (II) in einer 50 proc. Ausbeute gegeben.

Wenn dieses Phenanthren (II) an seinem freien Hydroxyl äthyliert wurde, so gab es dasselbe 1-Brom-diäthylsinomenol, das man direkt aus 1-Brom-sinomenin durch Diäthylsulfat und Alkali bekommen hat⁽²⁾.

Von dem obigen 1-Brom-6-oxy-phenanthren (II) wurden Methyl-, Acetyl- und Benzoyl-derivaten dargestellt und ihre Eigenschaften geprüft. Die entsprechenden bromfreien Phenanthrene wurden durch katalytische Entbromung dargestellt, da das Äthylsinomenin-jodäthylat beim alkalischen Abbau zu der Bildung von Bis-5,5'-phenanthrenen zu geneigt ist⁽³⁾.

Versuche.

1-Brom-4-äthylsinomenin-jodäthylat (I). 0.45 g festes KOH (2 Mol.) wurde in 10 ccm Äthanol heiss gelöst und mit 1.6 g Bromsinomenin, $\text{BrH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 Mol. etwas feucht) auf dem kochenden Wasserbad 15 Min. erwärmt. Nach dem Verjagen von Äthanol wurde der Rückstand mit 10 g Äthyljodid eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem das überschüssige Äthyljodid vollständig abgedampft wurde, nimmt man das Jodäthylat mit wenig warmem Wasser heraus, wäscht nach und aus Äthanol umkristallisiert. Prismen. Schmp. 234° . Ausbeute über 75% d.T. Gefunden: C, 45.95; H, 5.23; N, 2.47; CH_3O , 10.48; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 7.60.

(1) LVI. Mitteilung über Sinomenin.

(2) Dieses Bulletin, 18(1943), 120.

(3) Ebenda, 119.

Berechnet für $C_{23}H_{31}O_4NBrJ$ (592): C, 46.62; H, 5.24; N, 2.36; CH_3O , 10.47; C_2H_5O , 7.60%.

Hofmannscher Abbau. 1-Brom-3,7-dimethoxy-4-äthoxy-6-oxy-phenanthren (II). Zum Abbau des obigen Phenanthrens verfährt man besser so, dass man nicht das Jodäthylat isoliert, sondern das äthylierte Produkt (ca. 4 g) direkt mit dem Überschuss von 16.5 proc. Natronlauge (40 ccm) im kochenden Wasserbad erwärmt. Das schwimmende Öl muss dabei durch dreimaligen Zusatz von je 5 ccm Äthanol gelöst werden. Das gebildete Oxy-phenanthren wird in kurzer Zeit als Phenolat abscheiden. Nach einer Stunde, wird das Inhalt mit 60 ccm Wasser verdünnt, das Phenolat wird auf dem Filter gesammelt und mit verd. Salzsäure gewaschen. Das freie Oxy-phenanthren wird dann in Äther gelöst und der Äther-Rückstand aus Methanol oder Eisessig umgelöst. Prismen. Schmp. 137° . Ausbeute über 50% d.T. Gefunden: C, 57.30; H, 4.21; CH_3O , 17.02; C_2H_5O , 12.30. Berechnet für $C_{18}H_{17}O_4Br$ (377); C, 57.29; H, 4.51; CH_3O , 16.45; C_2H_5O , 11.94%.

Methyl-äther. Das 1-Brom-4-äthyl-6-methyl-sinomenol wurde durch Methylierung von (II) mit Dimethyl-sulfat und Alkali in 50 proc. Methanol bereitet. Lange Prismen. Schmp. 132° . Gefunden: CH_3O , 24.07; C_2H_5O , 11.65. Berechnet für $C_{19}H_{19}O_4Br$ (391): CH_3O , 23.79; C_2H_5O , 11.51%.

Äthyl-äther. Dargestellt wie oben und als identisch mit 1-Brom-diäthyl-sinomenol aus 1-Brom-sinomenin⁽²⁾ erkannt. Schmp. 125° (Auch die Mischprobe).

Benzoyl-ester. Durch Benzoylierung von II in Pyridin-lösung mit Benzoylchlorid. Prismen. Schmp. 178° (aus Eisessig). Gefunden: $C_6H_5 \cdot CO$, 21.77; Berechnet für $C_{25}H_{21}O_5Br$: $C_6H_5 \cdot CO$, 21.83%.

Acetyl-ester. Durch Acetylieren mit Essig-anhydrid. Prismen. Schmp. 135° . Gefunden: $CH_3 \cdot CO$, 10.30; Berechnet für $C_{20}H_{19}O_5Br$ (419): CH_3CO , 10.26%.

Entsprechende bromfreie Phenanthrene. Alle diese Phenanthrene wurden durch katalytische Reducierung von den entsprechenden 1-Brom-derivaten in Methanol mit $Pd-BaSO_4$ -Katalysator (eventuell unter Zusatz von Na-acetat) dargestellt. In Eisessig war der Wegnahme von Bromatom sehr unvollständig.

1. 4-Äthyl-sinomenol.⁽⁴⁾ Über Pikrat gereinigt. Sandig. Schmp. 135° . Gefunden: C, 72.60; H, 5.75. Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$ (298): C, 72.48; H, 6.04%.

2. 4-Äthyl-6-methyl-sinomenol. Über Pikrat gereinigt. Prismen. Schmp. 95° . Gefunden: C, 73.30; H, 6.41. Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4$ (312): C, 73.08; H, 6.41%.

3. 4-Äthyl-6-benzoyl-sinomenol. Prismen. Schmp. 105° . Gefunden: C, 74.18; H, 5.99. Berechnet für $C_{25}H_{22}O_5$ (402): C, 74.63; H, 5.47%.

(4) Sinomenol ist 4,6-Dioxy-3,7-dimethoxy-phenanthren.

4. *4-Äthyl-6-acetyl-sinomenol*. Kurze Prismen. Schmp. 92° . Gefunden: C, 70.45; H, 5.94. Berechnet für $C_{20}H_{20}O_5$ (340): C, 70.59; H, 5.88%.

Die Mikroanalyse für C und H wurden teils von Herrn A. Imai in Firma Takeda (Osaka) und teils von Herrn T. Arai in diesem Institut ausgeführt, dafür möchten wir unseren besten Dank aussprechen.

Kitasato Institut, Tokyo.

Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloidererscheinungen. VIII. Mitteilung⁽¹⁾: Über die Oxydationszersetzung der KJ-Lösung durch Ultraschall.

Von Naoyasu SATA und Kyôzô NAKASIMA.

(Eingegangen am 9. März 1943.)

Einleitung. Eine der wichtigsten Wirkungen des Ultraschalls ist in erster Linie seine Oxydationswirkung. Obschon zahlreiche Untersuchungen⁽²⁾ darüber angestellt worden sind, liegt doch noch wegen der Schwierigkeit des Ausschliessens der Nebenerscheinungen, der Fixstellung der Versuchsbedingungen usw. kein quantitativer Rückschluss vor. Qualitativ ist aber klar erwiesen, dass die Ultraschall-Oxydation durch den aus seiner Kavitation ausgetriebenen aktiven Sauerstoff hauptsächlich verursacht worden ist. Weiter wurde neulich bestätigt, dass der Oxydationseffekt mit der Schallintensität in einer Maximum-Beziehung steht,⁽³⁾ womit die Schallfrequenz, d.h. die Schwingungszahl kaum etwas zu tun haben kann.⁽⁴⁾

Um eine quantitative Abhängigkeit zwischen Schalleigenschaften und deren Oxydationswirkung ausfindig zu machen, haben wir die Ultraschallzersetzung der wässrigen KJ-Lösung untersucht, und zwar mit besonderer Berücksichtigung analytisch-chemischer Bedingungen.

(1) N. Sata, *Kolloid-Z.*, **71**(1935), 48; N. Sata und S. Watanabe, *Kolloid-Z.*, **73**(1935), 50; **78**(1937), 277; **81**(1937), 182; N. Sata und Y. Niwase, *Kolloid-Z.*, **81**(1937), 294; N. Sata und N. Naruse, *Kolloid-Z.*, **86**(1939), 102; **89**(1939), 341; N. Sata, **87**(1939), 185; **88**(1939) 182; N. Sata und Y. Harisaki, dieses Bulletin, **15**(1940), 180.

(2) L. Bergmann, "Der Ultraschall," 179, Berlin (1937); H. Beuthe, *Z. physikal. Chem.*, A. **163**(1932), 161.

(3) H. Oyama, S. Ogata, T. Yokonawa und N. Nagasawa, *Denki-Hyôron*, **29**(1941), 1.

(4) N. Sata, "Kwagaku-Zikkengaku (Handbuch der Experimentalchemie)", Bd. IV, 388.

Versuchsanordnung. Die Ausführung der Beschallungsversuche ist ganz einfach, und zwar wurde 10 ccm 0.1 N KJ-Lösung (Jodat frei) in einem Reagenzglaschen (15 mm Durchmesser, 15 cm Länge, Wanddicke 0.5 mm) pipettiert. Nach Schliessung desselben mit einem Gummipfropfen, beschallt man die Probe mit dem Ultraschall einer bestimmten Zeit unter bestimmten Bedingungen. Die anfangs farblose Lösung färbt sich schwach gelblich, wodurch die Jod-Ausscheidung zutage tritt.

Die unmittelbare Bestimmung dieses Jods durch Kolorimetrie war wegen zu grossem Versuchsfehler nicht geglückt, da die Jod-Menge dafür zu klein ist. So haben wir das Jod folgenderweise analysiert. Die Probe säuert man mit einer geeigneten Menge von Essigsäure an, lässt sie in einem Thermostaten von 30°C eine bestimmte Zeit stehen, um die Reaktion zu vollenden, wonach die Jod-Menge mit 0.0025 N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, Stärke als Indikator, titriert wird. Da es sich bei der Analyse einer kleinen Menge von Jod im gemeinsamen Vorhandensein einer grossen Menge von Jodkalium handelt, empfiehlt sich als Ansäuerungsmittel eine schwache organische Säure.

Die anorganische Säure ist für diesen Fall so stark, dass sie die unerwartete Zersetzung von Jodkalium verursacht und dadurch einen grossen Fehler hervorruft.⁽⁵⁾ Aus diesem Grunde haben wir 0.13 N Essigsäure benutzt. Die Ultraschallquelle ist ein Quarz-piezoelektrischer Generator von 450 kHz.⁽⁶⁾ Sein Ölsprudel erreicht die Höhe von 8–10 cm bei höchster Leistung mit 1600–1800 Volt; 0.2–0.4 Amp. in sekundärem Umkreis.

Um den im Versuchsgefäss verursachenden Fehler zu vermeiden, wurde zur Beschallung immer dasselbe Reagenzglaschen gebraucht, welches von der Quarzplatte in konstanter Entfernung gerade auf der Öloberfläche gehalten war. Nötigenfalls wurde das Gefäss mit fliessendem Wasser abgekühlt, wie in Abb. 1 skizziert ist.

Wie schon erwähnt, wurde das Gefäss während der Beschallung immer mit einem Gummistöpsel verschlossen gehalten, um unnötigen Einfluss der atmosphärischen Luft auszuschliessen.

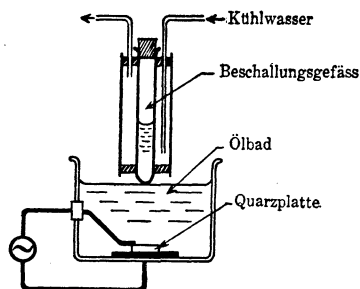


Abb. 1.

V Versuchsergebnisse. 1) Analytisches: Bevor wir auf die Ultraschall-Jod-ausscheidung der KJ-Lösung eingehen, müssen die analytischen Probleme des Jods aus der KJ-Lösung beachtet werden. Weil die Jod-Ausscheidung in neutraler KJ-Lösung sehr langsam und unvollständig verläuft, wurde es gewöhnlich in sauren Medien bearbeitet, jedoch ging die Reaktion nicht in kurzer Zeit vor sich.⁽⁷⁾ Wir haben zuerst den Einfluss der Stehdauer nach dem Ansäuern untersucht.

Die Resultate sind in Abb. 2 übertragen. Daraus ersieht man, dass

(5) I. Kolthoff, "Die Massanalyse," Bd. II, 357, Berlin (1931).

(6) Loc. cit., "Kwagaku Zikkengaku," 293.

(7) I. Kolthoff, "Die Massanalyse," Bd. II, 411, Berlin (1931).

die Jod-Ausscheidung ein Maximum nach der Stehdauer von 20–30 Stunden erreicht, um sich dann langsam abzusetzen. Die Kurvengruppe 1, 2 und 3 bzw. 4, 5 und 6 entsprechen derselben Ultraschallbeschlachten Probe, welche nach dem Ansäuren zum Stehenlassen nur in verschiedenen Gefäßen geteilt im Thermostaten hingestellt wurde. Diesen, trotzdem 10% überschreitenden Fehler können wir vorläufig nicht einfach erklären.

Wie noch später erwähnt, da die Reaktion mit Wasserstoffperoxyd an der Phasengrenzfläche besonders grossen Einfluss erleidet, können wir nur vermuten, dass Agitationen der Probe beim Wechseln des Gefäßes den unerwartet grossen Fehler hervorgerufen haben.

Dahingegen erklärt sich der Einfluss der Säurekonzentration als nicht bedeutend.

Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, bleibt der Fehler innerhalb 5%. So haben wir als endgültige Jod-Menge aufgenommen den Maximumwert der Jod-Kurve, welcher nach 24–30 stündigem Stehenlassen nach Ansäuren erhalten wird.

2) Über den Mechanismus der Jod-Ausscheidung durch Ultraschall: Wie aus Abb. 2 bzw. 3 zu erkennen ist, ergibt die durch Ultraschall ausgeschiedene Jod-Menge gegen Stehdauer nach Säurezusatz eine eigentüm-

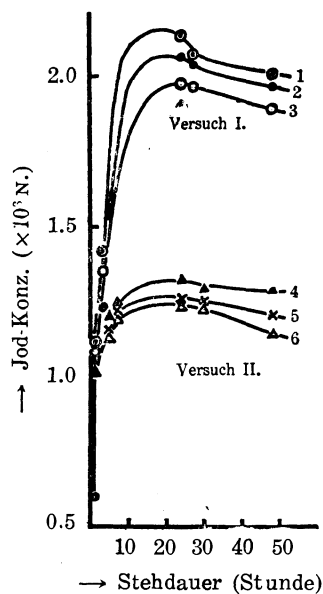


Abb. 2.

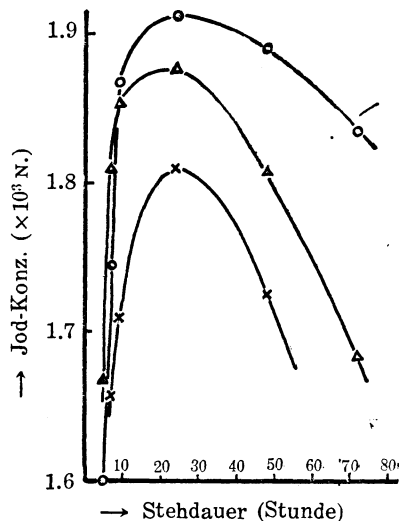
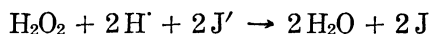


Abb. 3.

liche Kurve mit einem Maximum. Wie schon erwähnt, kann die Jod-Ausscheidung durch Beschallung aus neutraler KJ-Lösung sehr schwach sein, jedoch durch Ansäuren plötzlich stark beschleunigt werden. Man könnte deshalb annehmen, dass es sich vielleicht um eine katalytische Wirkung der H-Ionen handelt. Zur weiteren Erklärung haben wir zwei Möglichkeiten. Die eine versteht man so, dass der durch Ultraschall ausgetriebene, aktivierte Sauerstoff zuerst mit Wasser reagiert und H_2O_2 bildet. Es ist wohl bekannt, dass die Jod-Ausscheidung durch H_2O_2 in

sauren Medien stark beschleunigt wird.⁽⁸⁾ Die andere Möglichkeit schliesst, dass der aktivierte Sauerstoff unmittelbar mit Jodkalium reagiert, woraus eine Art Oxysäure des Jods gebildet wird, welche in sauren Medien sich zersetzt und Jod ausscheidet. Um diese Anschauung sicher zu stellen, haben wir folgende Kontrollversuche angestellt.

(a) Untersuchung der Jod-Ausscheidung aus KJ-Lösung durch H_2O_2 : Mit 0.13 N CH_3COOH angesäuerter 0.1 N KJ-Lösung wurde 0.025 N H_2O_2 zugefügt und die zeitliche Änderung der Jod-Ausscheidung nachgefolgt, wodurch man Kurve 1 in Abb. 4 erhielt. Die Reaktion verläuft also:



(b) Bestimmung der Jod-Ausscheidung aus KJ-Lösung durch KJO_3 . In diesem Fall, in sauren Medien, scheint die Reaktion sich augenblicklich zu vollziehen, wie aus der Kurve 2 in Abb. 4 ersichtlich ist. Namentlich die ausgeschiedene Jod-Menge bleibt gegen Stehdauer unabhängig konstant. Durch Vergleichen dieser Kurven der Kontrollversuche in Abb. 4 mit denen der Jod-Ausscheidungskurven durch Ultraschallbeschallung (Abb. 2 bzw. 3), können wir ohne weiteres schliessen, dass es dem Fall (a) entspricht. D.h. bei der Ultraschall-Oxydation, wenigstens in KJ-Lösung, reagiert der aktive Sauerstoff nicht direkt mit KJ, sondern durch H_2O_2 als Zwischenprodukt geht die Oxydationswirkung vor sich.

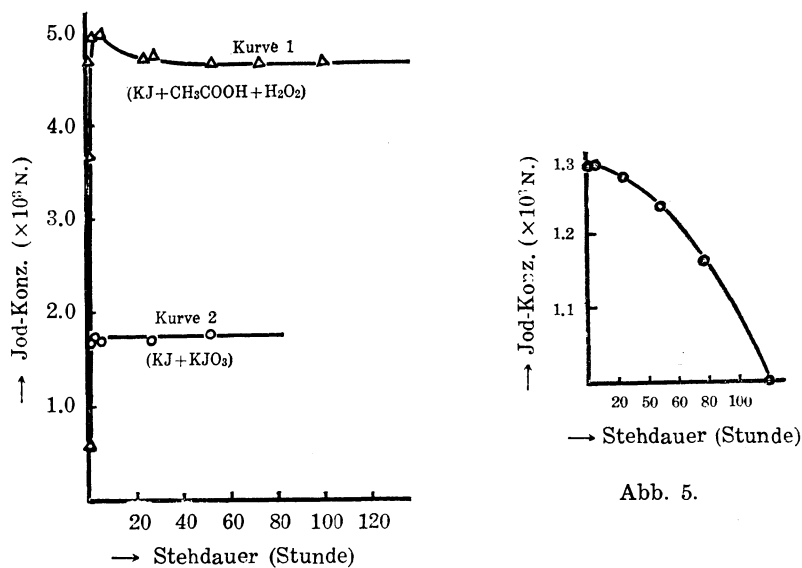


Abb. 4.

Abb. 5.

(c) Untersuchung der Reaktion von Jod, Jodkalium und Essigsäure. Wir haben noch die Änderung der Jod-Menge in KJ-Lösung in essigsäuren Medien untersucht.

Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, nimmt die Jod-Menge mit der Zeit

(8) J. Eggert, "Lehrbuch der physikalischen Chemie," 3 Aufl., 485, Leipzig (1931).

stets ab, wodurch der herabgesetzte Teil der Jodausscheidungskurve (Abb. 2 bzw. 3) erklärt wird.

Über den Einfluss der Ultraschallintensität. Von den Ultraschalleigenschaften, hinsichtlich der chemischen bzw. kolloidwissenschaftlichen Wirkungen, kommt der Intensitätsfaktor vorerst in Frage. Die Abhängigkeit zwischen Jod-Ausscheidung und Schallintensität ist in Abb. 6 zusammengestellt. (Beschallungszeit, 5 Minuten). Jeder Punkt ergibt ein einzelnes Versuchsergebnis und die Kurve bindet die Mittelwerte.

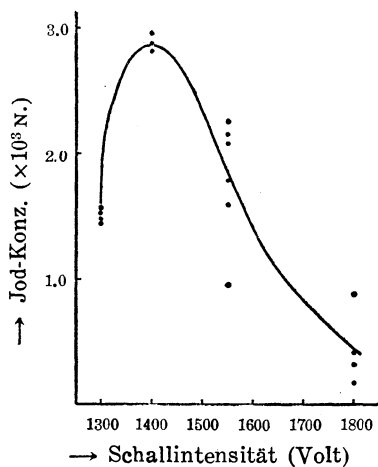


Abb. 6.

Die Jod-Menge ist wie erwähnt mit dem Maximalwert der Ausscheidungskurve angegeben. Weil wir zum Ausdruck der Schallintensität noch kein ideales Merkmal haben,⁽⁹⁾ wird sie vorläufig mit der Spannung im sekundären Stromkreis gezeichnet. Die Jod-Ausscheidung erreicht bei 1450 Volt ihr Maximum, wo die Ölspudeln noch kaum merkbar ist. Andererseits liegt die höchste Intensität unseres Ultraschalls in der Nähe von 1700 Volt, welche sich aus der Höhe des Ölspudels erkennen lässt. Die

Tatsache, dass die Oxydationswirkung mit der Schallintensität voneinander nicht parallel verläuft, wurde schon in einigen anderen Fällen⁽³⁾ gefunden. Aus Abb. 5 möchten wir auf folgendes besonders hinweisen nämlich, dass die einzelnen Werte der erhaltenen Jod-Menge bis zum Erreichen des Maximums recht befriedigend gut übereinstimmen; dahingegen ergeben sich nach dem Maximum und in der Gegend der höchsten Schallintensität ausserordentlich schwankende Werte, welche die analytische Fehlergrenze weit überschreiten. Zur Kontrolle wurde noch der Einfluss der Stehdauer zwischen Beschallung und Säurezusatzes und der der Wanddicke des zur Beschallung gebrauchten Reagenzgläschens untersucht. Wie die Tabelle 1 zeigt, ist es nach der Beschallung ganz gleich ob die Säure sofort zugegeben wird oder nicht, und ergibt fast keinen bedeutenden Einfluss.

Tabelle 1.

Pause nach Beschallung bis Säurezusatz. (Stunde)	Jod-Konz. ($\times 10^3$ N.)
0	1.27
7	1.278
24	1.43

Tabelle 2.

Wanddicke (mm)	Jod-Konz. ($\times 10^3$ N.)
0.45	1.13
1.05	0.79

(9) *Loc. cit.*, L. Bergmann, "Der Ultraschall," 35.

Hingegen, stellt die Wanddicke des Reagenzgläschens einen recht merklichen Einfluss dar, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Wir möchten hierbei darauf hinweisen, dass der Boden eines Reagenzgläschens fast niemals in seiner Dicke und Krümmung gleichmässig ist, sondern alle möglichen Fälle, wie z.B. in Abb. 7 skizziert ist, vorkommen können.

Wenn man dadurch an den hervorgerufenen Einfluss auf Absorption, Reflexion, Refraktion usw. des Ultraschalls denkt, wird die grosse Schwankung wegen der Wanddicke in Tabelle 2 leicht verständlich. Andererseits liegt die Vermutung nahe, dass die Unbestimmtheit bisheriger zahlreicher ähnlicher Untersuchungen, seinen Grund mit höchster Wahrscheinlichkeit nach hierbei d.h. nicht dem Schall selbst, sondern der Beschallungseinrichtung, zu haben scheint.

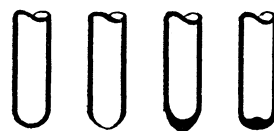


Abb. 7.

Schlussbemerkung. Der Wirkungsfaktor bei der Ultraschalloxydation, wenigstens an wässriger KJ-Lösung, ist nicht einfach direkt auf den durch Kavitation ausgetriebenen Sauerstoff in naszierendem Zustand zurückzuführen, sondern verläuft über das von demselben im Wasser gebildete Wasserstoffperoxyd als Zwischenprodukt.

Dass die Ultraschallwirkung, wenigstens ihrer Oxydation nach, eine Maximumerscheinung ist, deren Maximum mit dem der Schallintensität nicht übereinstimmt, konnten wir auch bestätigen. Aber die unregelmässige und stark schwankende Jod-Ausscheidung, welche nach dem Erreichen des Jod-Maximums zu erkennen ist, darf man nicht als einfachen Versuchsfehler übersehen, sondern ihr muss grösste Aufmerksamkeit geschenkt werden. Wir möchten hier darauf aufmerksam machen, dass dieses schwankende Gebiet gerade in der Nähe des Intensitätsmaximums eintritt, wo der Ölsprudel seine höchste Höhe erreicht.

Trotzdem die Fehlergrenze der Jodanalyse in diesem Fall gross ist, ist die eingetretene Schwankung noch viel zu gross, um darauf zurückzuführen, wie Abb. 5 zeigt. Vorläufig können wir nur die Meinung aussprechen, dass die Sache mit einem Wettbewerb zwischen Oxydationseffekt und Entgasung durch Ultraschallkavitation zu tun hat, worüber aber noch eingehendere Untersuchungen nötig sind.

Zusammenfassung.

(1) Die Ultraschall-Oxydationszersetzung einer wässrigen Jodkalium-Lösung kam zur Untersuchung.

(2) Zuerst wurde die Ausscheidung und Bestimmung des Jods, vom analytischen Standpunkt aus, untersucht.

(3) Die Jod-Menge erreicht nach der Beschallung und dem Ansäuern mit Essigsäure nach dem Stehenlassen von 24 Stunden ein Maximum, welches als endgültige Jod-Menge aufgenommen wurde.

(4) Durch einige Kontrollversuche wurde bestätigt, dass die Ultraschall-Jodausscheidung mittelbar durch das Wasserstoffperoxyd als Zwischenprodukt vor sich geht.

(5) Der Oxydationseffekt zeigt eine Maximumbeziehung mit zunehmender Schallintensität, d.h. durch Beschallung mit zu starkem Ultraschall setzt sich der Oxydationseffekt wieder herab.

(6) Das Schlussresultat ergab, dass mit starkem Ultraschall die ausgeschiedene Jod-Menge stark schwankt, was vielleicht auf einen Wettbewerb zwischen Oxydation und Entgasung durch Ultraschallkavitation zurückzuführen ist.

Diese Forschung wurde auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung durchgeführt.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka
und Siomi-Institut für physikalische und
chemische Forschung.*

Acetonderivate der Monosaccharide. I. Diaceton-*d*-gulose.

Von Koichi IWADARE.

(Eingegangen am 12. März 1943.)

Innerhalb der letzten Jahrzehnte haben viele Untersuchungen über die Acetonzucker gemacht worden, welche durch Schütteln der Monosaccharide mit Aceton in Gegenwart starker Säuren oder anderer Dehydrierungsmittel hergestellt wurden. Dadurch sind die folgenden Tatsachen im allgemeinen festgestellt: Sind die alkoholischen Hydroxylgruppen an Kohlenstoffatome gebunden, welche durch Einbau in ein Ringsystem wie die Zuckerarten festliegen, so kann die Kondensation mit Aceton zu fünfgliedrigen Acetalringen nur dann erfolgen, wenn zwei benachbarte Hydroxylgruppen auf der gleichen Seite der Ringebene liegen, d.h., wenn sie die gleiche Konfiguration besitzen. Die Bildung sechsgliedriger Acetalringe könnte nur dann erfolgen, wenn die in Frage kommenden Hydroxyle auf verschiedenen Seiten der Ringebene liegen, sich also in *trans*-Stellung befinden. Über die Bildung siebengliedriger Acetalringe ist bisher nichts bekannt. Die Verlagerung der Laktol-Sauerstoffbrücke kann durch die Säure hervorgerufen werden, und das macht die Konstitutionsfrage der Monosaccharide sehr kompliziert.

Aber es scheint mir, dass die Acetonzucker noch eine andere Eigenschaft haben: Durch die Acetonierung der Aldosen, deren benachbarten Kohlenstoffatome, C₂ und C₃, *cis*-Hydroxylgruppen besitzen, gewinnt man 2,3-Acetonaldosen, die eine freie Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom, C₁, haben und also durch Kaliumpermanganat oder Jod oxydiert werden.

Zum Beispiel, durch die Acetonierung der *d*-Mannose⁽¹⁾ und *l*-Rhamnose⁽²⁾ gewinnt man 2,3,5,6-Diaceton-*d*-mannose (I) und 2,3-Aceton-*l*-rhamnose (II). Durch die Acetonierung der *d*-Talose⁽³⁾ gewinnt man ein Gemisch von 2,3,5,6-Diaceton-*d*-talose (III) und 1,2,5,6-Diaceton-*d*-talose (IV). Es interessierte also, die Acetonierung der *d*-Gulose zu untersuchen, die *cis*-Hydroxylgruppe am C₂ und C₃ besitzt. Für die Diaceton-*d*-gulose sind rein formal nach den oben erwähnten Regeln fünf Konstitutionsmöglichkeiten gegeben. Nämlich 2,3,5,6-, 1,2,5,6- und 1,2,3,5-Diaceton-*d*-gulofuranose (V, VI und VII) und 2,3,4,6- und 1,2,4,6-Diaceton-*d*-gulopyranose (VIII und IX).

d-Gulosesyrup 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. Durch Kühlung des Benzin-Extraktes kristallisierte rohe Diaceton-*d*-gulose. Durch Eindampfen der filtrierten Benzinlösung und nachfolgende Vakuum-Destillation wurde Diaceton-*d*-gulose als Syrup erhalten. Kristallisierte und sirupöse Diaceton-*d*-gulosen stellten ein Gemisch von mindestens 2 Komponenten dar. Mit Sicherheit enthielt das Gemisch eine gewisse Menge Diacetonverbindung, die eine freie Hydroxylgruppe in 1-Stellung haben. Dies ergab sich einerseits aus der Jodtitration nach Willstätter und Schudel⁽⁴⁾ und andererseits durch Oxydation mit alkalischen Permanganat. Die rohe kristallisierte Diacetonverbindung verbrauchte ca. 90% und die sirupöse Verbindung ca. 23% der für Formel (V) berechneten Menge Jod. Im ganzen verbrauchte ca. 73% der für reduzierende Diaceton-*d*-gulose berechneten Menge Jod. Durch mehrere Umkristallisierungen der rohen kristallisierten Diacetonverbindung aus Äther-Petroleum Äther (1:3) und aus Äther wurde reine Diaceton-*d*-gulose erhalten. Sie kristallisierte in farblosen dicken Platten, die bei 117–117.5° schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} = -0.8^\circ$ (in Aceton) zeigen. $[\alpha]_D^{25} = +6.3^\circ$ in Wasser (nach 3 Minuten) $+6.1^\circ$ (in Gleichgewicht).

Bei der Oxydation der oben erhaltenen Diaceton-*d*-gulose mit alkalischen Permanganat wurde eine Säure erhalten, die als gut kristallisiertes Lakton isoliert wurde. Dies Lakton kristallisierte in feinen Nadeln, die bei 153–153.5° schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} = -66.0^\circ$ (in Aceton) zeigen. Da derselbe Körper auch durch Acetonierung von *d*-Gulonsäurelakton(X) gewonnen wurde, für welches γ -Laktonstruktur nachgewiesen ist, kommt ihm die Formel(XI) zu.

(1) Ohle und v. Vargha, *Ber.*, **61**(1928), 1208; **62**(1929), 2425; Freudenberg, Dürr und Hochstetter, *Ber.*, **61**(1928), 1740.

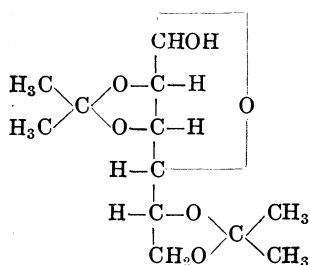
(2) Freudenberg und Wolf, *Ber.*, **59**(1926), 836.

(3) Bosshard, *Helv. Chim. Acta*, **18**(1935), 488. Bei der Oxydation des Gemisches von 2,3,5,6- und 1,2,5,6-Diaceton-*d*-talose schrieb er: „Der Syrup ergab bei der Titration mit Jod nach Willstätter-Schudel folgende Werte. 100 mg Subst. verbrauchten 2.05 ccm Jodlösung. Ber. auf (III): 11.11 ccm Jodlösung für 100 mg = 100%. Gef. 2.05 ccm = 18.5%.“ Aber meiner Rechnung nach verbrauchen 100 mg (III) nur 7.69 ccm N/10 I₂-lösung. $2.05 \div 7.69 \times 100 = 26.7\%$. Daher enthält dies Syrup 26.7% (III).

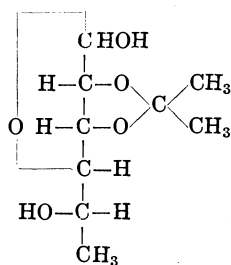
(4) In der Ausführungsform von Auerbach und Bodländer, *Z. angew. Chem.*, **36**(1923), 602.

Bei der Oxydation der sirupösen Diacetonverbindung mit alkalischen Permanganat wurde neben viel unveränderter Diacetonverbindung in ganz geringer Ausbeute ein Lakton erhalten, die mit dem durch Acetonierung von *d*-Gulonsäurelaktol gewonnenen Lakton identisch ist. Die vom Oxydationsversuch zurückgewonnene Diacetonverbindung zeigte gegenüber der alkalischen Jodlösung kein Reduktionsvermögen mehr. Der in rohen Gemisch enthaltene Körper (V) ist somit entfernt. Der Sirup liess sich bei 146–150/10–11 mm destillieren. $[\alpha]_D^{25} = -19.1$.

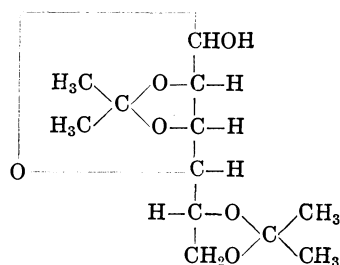
Durch Acetonierung des *d*-Gulonsäurelaktols wurde neben der Diacetonverbindung in einer geringen Ausbeute Monoacetonverbindung erhalten, die bei 167.5–168.5° schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} = -21.9^\circ$ (in Aceton) zeigen. Diese Verbindung wurde leicht mit Bleitetraacetat oxydiert, aber dabei wurde kein Formaldehyd erhalten,



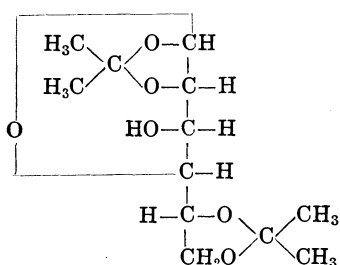
(I)



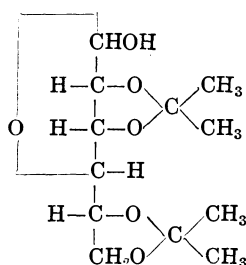
(II)



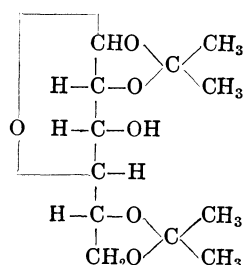
(III)



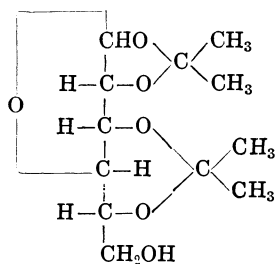
(IV)



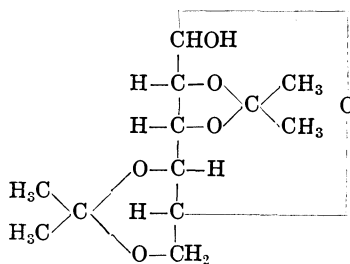
(V)



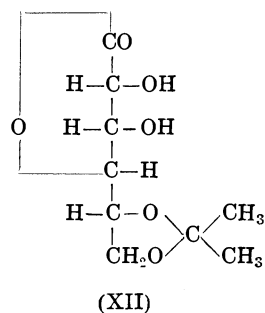
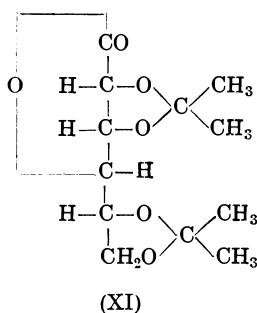
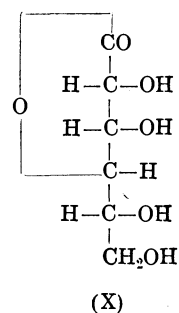
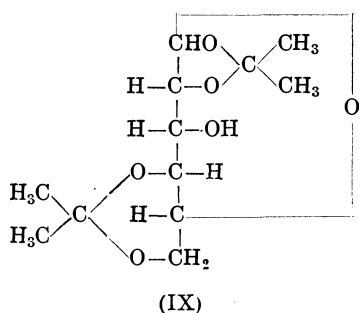
(VI)



(VII)



(VIII)



das die Existenz der primären Alkoholgruppe beweist. Daher soll diese Monoacetonverbindung vielleicht 5,6-Monoaceton-*d*-gulonsäurelaktone (XII) sein.

Beschreibung der Versuche.

***d*-Gulose.** 150 g Calciumchlorid und 120 g Natriumcyanid wurden in 3.5 l Wasser gelöst, filtriert und mit 300 g *d*-Xylose versetzt. Die Mischung blieb 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen und wurde mit 150 g Calciumhydroxyd gerührt. Das basische *d*-Gulonsäurecalciumsalz, welche nach einiger Zeit niederschlag, wurde filtriert und mit Oxalsäure genau zerlegt. Durch Verdampfung der filtrierten Lösung kristallisierte *d*-Gulonsäurelaktone. Ausbeute. 140 g. Durch Reduktion des *d*-Gulonsäurelaktone mit Natriumamalgam wurde *d*-Gulose als Syrup erhalten.

Diaceton-*d*-gulose. 30 g *d*-Gulose wurden mit 850 ccm Aceton unter Zusatz von 10 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 geschüttelt und wieder filtriert. Nach dem Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand wiederholt mit heissem Benzin extrahiert. Durch Kühlung des Benzin-Extraktes kristallisierte rohe Diaceton-*d*-gulose. Ausbeute, 20 g. Diese Diacetonverbindung verbraucht ca. 90% der für Formel (V) berechneten Menge Jod, d.h., 18 g reduzierende und 2 g nicht reduzierende Verbindungen. Durch Abdestillieren der Benzin-Mutterlauge hinterliess sich die sirupöse Diaceton-*d*-gulose, die unter verminderten Druck (10–11 mm) bei 140–150° destilliert

wurde. Ausbeute, 6.6 g. Diese sirupöse Diacetonverbindung verbraucht ca. 23% der für Formel(V) berechneten Menge Jod, d.h., 1.5 g reduzierende und 5.1 g nicht reduzierende Verbindungen. Im ganzen wurden 19.5 g reduzierende und 7.1 g nicht reduzierende Diaceton-*d*-gulose erhalten.

Die rohe kristallisierte Diaceton-*d*-gulose wurde mehrmals aus Äther-Petroleum Äther (1:3) und dann aus Äther umkristallisiert. Farblose dicke Platten. Smp. 117–117.5°. $[\alpha]_D^{25} = -0.8^\circ$ (in Aceton). $[\alpha]_D^{25} = +6.3^\circ$ (im Wasser nach 3 Minuten) $+6.1^\circ$ (nach 3 Tagen im Gleichgewicht). (Gefunden: C 55.36, H 7.82. Berechnet für $C_{12}H_{20}O_6$: C 55.37, H 7.74%).

Die sirupöse Diaceton-*d*-gulose wurde mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert (siehe unten). Die vom Oxydationsversuch zurückgewonnene Diacetonverbindung wurde unter vermindertem Druck destilliert. Sie liess sich bei 146–150°/10–11 mm destillieren. $[\alpha]_D^{25} = -19.1^\circ$ in Aceton. Aber nach der Analyse war sie nicht ganz rein.

Oxydation der Diaceton-*d*-gulose. 5 g Umkristallisierte Diaceton-*d*-gulose wurden in eine Lösung von 2.3 g Kalilauge in 50 ccm Wasser eingetragen und dazu langsam unter Schütteln und schwachem Kühlen eine Lösung von 4.6 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser gegeben. Die Oxydation ging sehr schnell von statten, so dass sie nach einer Stunde beendet war. Die Lösung wurde dann auf 50° erwärmt, vom Braunstein filtriert, auf Phenolphthalein durch Einleiten von Kohlendioxyd neutralisiert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mehrmals mit Äther ausgezogen, um alle unveränderte Diaceton-*d*-gulose herauszulösen. Der mit Äther erschöpfte Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholischen Auszüge hinterliessen nach dem Eindampfen das Kaliumsalz der bei der Oxydation entstandenen Säure in Form eines nicht kristallisierenden Syrup. Aus diesem wurde die freie Säure durch Zerlegen mit Salzsäure in Gegenwart von Eis und Aufnehmen in Äther dargestellt. Aus dem Äther wurde ein Syrup gewonnen, welcher sofort in farblosen Nadeln kristallisierte. Die Kristalle wurden aus äther umkristallisiert. Schmelzpunkt, 153–153.5°. $[\alpha]_D^{25} = -66.0$ (in Aceton). (Gefunden: C 56.23, H 6.76. Berechnet für $C_{12}H_{18}O_6$: C 55.80, H 7.03%. Acetonbestimmung: Gefunden: 44.5. Berechnet: 45.0%).

4 g Sirupöse Diaceton-*d*-gulosegemisch wurden auf dieselbe Weise oxydiert. Der Rückstand wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterliess nach dem Destillation 3 g nicht mehr reduzierende Diaceton-*d*-gulose, welche oben beschrieben worden ist. Die sirupöse Diaceton-*d*-gulosegemisch enthält 23% ige reduzierende Diaceton-*d*-gulose. Die Tatsache, dass 3 g nicht reduzierende Diaceton-*d*-gulose aus dem Gemisch entstand, beweist das Nichtvorhandensein von 1,2,3,5-Diaceton-*d*-gulose (VII), weil diese mit Kaliumpermanganat unter dieselben Bedingungen oxydiert werden möge. Aus dem mit Äther erschöpfte Rückstand wurde auf dieselbe Weise ein Lakton erhalten, welche mit dem obenerwähnten identisch ist.

Monoaceton- und Diaceton-*d*-gulonsäurelakton aus *d*-Gulonsäure-lakton. 6 g *d*-Gulonsäurelakton wurde mit 400 ccm Aceton, welches 1 g Salzsäuregas enthält, fünf Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die

Acetonlösung wurde mit Silbercarbonat solange geschüttelt, bis sie Kongopapier nicht mehr bläute, filtriert und vom Aceton durch Destillieren befreit. Das zurückbleibende Öl erstarrte sofort. Ausbeute 3.5 g. Die rohe Kristalle wurde mehrmals mit heissem Benzin extrahiert und die zurückbleibende Kristalle im Aceton gelöst und filtriert. Durch Zusatz von Benzin schieden sich farblosen Nadeln aus. Das so erhaltene Monoaceton-*d*-gulonsäurelaktone (XII) schmilzt bei 167.5–168.5° und zeigt eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} = -21.9^\circ$ (in Aceton). (Gefunden: C 49.55, H 6.48. Berechnet für $C_9H_{14}O_6$: C 49.54, H 6.47%. Acetonbestimmung; Gefunden: 26.0. Berechnet: 26.6%). Aus dem heissen Benzinextrakt kristallisierte Diaceton-*d*-gulonsäurelaktone in farblosen Nadeln, die bei 152.5–153.5° schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} = -64.1^\circ$ (in Aceton). Diese Werte stimmen sehr gut mit den des Diaceton-*d*-gulonsäurelaktone überein, welches durch Oxydation von kristallisierter Diaceton-*d*-gulose erhalten wurde. Der Schmelzpunkt zeigte keine Depression mit dem Diaceton-*d*-gulonsäurelaktone aus obiger Oxydation. Beide Körper sind also identisch. In Aceton, Alkohol und Benzin ist die Substanz leicht löslich, in Wasser dagegen ziemlich schwer. (Gefunden: C 55.81, H 6.98. Berechnet für $C_{12}H_{18}O_6$: C 55.80, H 7.03%).

Zusammenfassung.

Durch Acetonierung von *d*-Gulose wurden zwei Diaceton-*d*-gulose erhalten. Nämlich 2,3,5,6-Diaceton-*d*-gulose (Smp. 117–117.5°, $[\alpha]_D^{25} = +6.3^\circ$ im Wasser) und sirupöse 1,2,5,6-Diaceton-*d*-gulose (oder 1,2,4,6-Diaceton-*d*-gulose). Durch Oxydation von 2,3,5,6-Diaceton-*d*-gulose wurde Diaceton-*d*-gulonsäurelaktone erhalten, welches mit der durch Acetonierung von *d*-Gulonsäurelaktone dargestellten Verbindung identisch ist (Smp. 153–153.5°, $[\alpha]_D^{25} = -66.0^\circ$ in Aceton). Monoaceton-*d*-gulonsäurelaktone wurde auch durch Acetonierung von *d*-Gulonsäurelaktone erhalten. Smp. 167.5–168.5°. $[\alpha]_D^{25} = -21.9^\circ$ (in Aceton).

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

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

Eine empirische Formel für den osmotischen Druck. (Auszug.)⁽¹⁾

Von Gisuke MESITUKA.

(Eingegangen am 16. März 1943.)

Inhaltsübersicht. Eine empirische Beziehung:

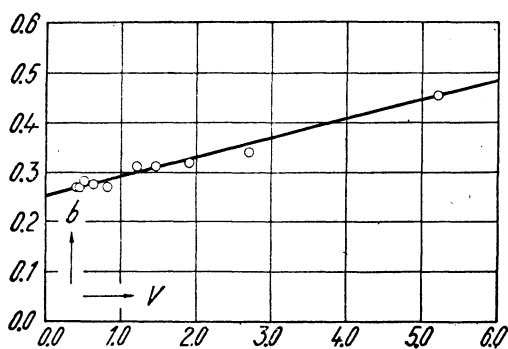
$$P \{ V - (b_0 + aV) \} = RT$$

wird zwischen dem osmotischen Druck P , der Verdünnung V und der absoluten Temperatur T der Lösung aufgestellt und an Hand der wässrigen Lösung des Rohr- und Traubenzuckers geprüft. In dieser Gl. drücken a und b_0 die für die betreffende Lösung charakteristischen Konstanten aus.

Seitdem die berühmte Beziehung $PV = RT$ zwischen dem osmotischen Druck P , der Verdünnung V und der absoluten Temperatur T der verdünnten Lösung von van't Hoff ausfindig gemacht worden ist, wird von vielen Autoren versucht diese Gl. so zu modifizieren, dass sie auch für konzentrierte Lösung anwendbar wird. Unter den so aufgestellten vielen Formeln, deren Anzahl, wenigstens so weit mir bekannt ist, mehr als fünfzig beträgt und von denen einige sogar eine ziemlich komplizierte Form besitzen, ist die von Morse⁽²⁾ aufgestellte Gl. vielleicht die einfachste. Sie lautet nämlich:

$$P(V-b) = RT \quad (1).$$

In dieser Gl. (1) drückt b das effektive Molvolumen des gelösten Stoffes in der Lösung aus. Obwohl diese Gl. (1) bis auf ziemlich hoher Konzentration den beobachteten Wert von P befriedigend gut wiedergibt, kann man doch damit nicht so weit gehen, wie z.B. aus der vierten Spalte der weiter unten angegebenen Tabelle 1 ersichtlich wird. Dabei ist durchaus



Abhängigkeit der Morseschen Konstante b von der Verdünnung V bei der Rohrzuckerlösung (20°).

denkbar, dass die Konstante b , d.h. das effektive Molvolumen des gelösten Stoffes nicht ganz von der Konzentration unabhängig sondern damit bis zu einem gewissen Grad veränderlich ist. Trägt man aus diesem Grunde den mit Hilfe der Gl. (1) ausgerechneten Wert von b gegen die Verdünnung V auf, so erhält man eine gute gerade Linie, wie in der nebenstehenden Abb. gezeigt wird. Die Grösse der Konstante b für die Rohrzuckerlösung nimmt also mit der zunehmenden

(1) *J. Chem. Soc. Japan*, **63**(1942), 1283.

(2) H. N. Morse, *Am. Chem. J.*, **48**(1912), 29.

Verdünnung V linear zu. Man kann deshalb

$$b = b_0 + aV \quad (2)$$

setzen. In dieser Gl. (2) drückt b_0 offensichtlich den Grenzwert von b aus, den der gelöste Stoff bei der unendlich grossen Konzentration besitzen würde. Setzt man somit die Beziehung (2) in die oben angegebene Morsesche Gl. (1) ein, so erhält man die Gl.:

$$P \{ V - (b_0 + aV) \} = RT \quad (3).$$

Dass diese Gl. (3) tatsächlich den beobachteten Wert von P der Rohrzuckerlösung bei 20° bis auf grosser Konzentration befriedigend gut wiedergibt, wird aus Tabelle 1 ersichtlich. In dieser Tabelle 1 drückt $P_{\text{ber.}}$ (1) den mit der Morseschen Gl. (1) und $P_{\text{ber.}}$ (3) den mit der vorliegenden Gl. (3) berechneten Wert von P aus und die bei dieser Berechnung benutzten Werte der beiden Konstanten b_0 und a in Gl. (2) sind oberhalb der Tabelle angegeben.

Tabelle 1. Rohrzuckerlösung bei 20° .

$b_0 = 0.252 \text{ l pro Mol,} \quad a = 0.038.$				
Konzentration in Mol/l	Verdünnung V in l/Mol	$P_{\text{beob.}}$ in atm.	$P_{\text{ber.}}^{(1)}$ in atm.	$P_{\text{ber.}}^{(3)}$ in atm.
0.098	10.2	2.59	2.39	2.52
0.192	5.21	5.06	4.78	5.06
0.369	2.71	10.14	9.56	10.20
0.533	1.88	15.39	14.34	15.5
0.684	1.46	20.91	19.12	20.8
0.825	1.21	26.65	23.90	26.3
1.226	0.816	44.0	(39.6)	45.6
1.575	0.635	67.5	(56.5)	68.0
1.925	0.520	100.8	(77.5)	99.1
2.222	0.450	133.7	(100.1)	136.5
2.483	0.403	183	(124.4)	183

Obwohl die oberhalb der Tabelle 1 angegebenen Werte von b_0 und a so bestimmt worden sind, dass damit die Versuchsergebnisse bei 20° möglichst genau wiedergegeben werden können, ist es uns aber möglich, mit Hilfe dieser denselben Wert von b_0 und a die Versuchsergebnisse mit der Rohrzuckerlösung bei 5° ebenso gut wiederzugeben, wie sich aus Tabelle 2 ersehen lässt.

Tabelle 2. Rohrzuckerlösung bei 5° .

$b_0 = 0.252 \text{ l pro Mol,} \quad a = 0.038.$			
Konzentration in Mol/l	Verdünnung V in l/Mol	$P_{\text{beob.}}$ in atm.	$P_{\text{ber.}}^{(3)}$ in atm.
0.098	10.2	2.452	2.39
0.192	5.21	4.818	4.80
0.369	2.71	9.608	9.70
0.533	1.88	14.605	14.7
0.684	1.46	19.822	19.8
0.825	1.21	25.283	25.0

Bei der oben angegebenen Rohrzuckerlösung besitzt die Konstante a in Gl. (2) einen positiven Wert; das effektive Molvolumen des Rohrzuckers in wässrigen Lösungen nimmt also mit der zunehmenden Verdünnung linear zu. Aber gerade das Gegenteil ist der Fall bei der Traubenzuckerlösung; um den beobachteten Wert von P der Traubenzuckerlösung bei 20° mit Hilfe der Gl. (3) wiederzugeben, müssen wir nämlich der Konstante a einen negativen Wert zuschreiben, wie in Tabelle 3 angezeigt wird. In diesem Fall nimmt also das effektive Molvolumen des Traubenzuckers mit der zunehmenden Verdünnung ziemlich stark ab.

Tabelle 3. Traubenzuckerlösung bei 20° .

$b_0 = 0.167$ l pro Mol, $a = -0.101$.			
Konzentration in Mol/l	Verdünnung V in l/Mol	$P_{\text{beob.}}$ in atm.	$P_{\text{ber.}}^{(3)}$ in atm.
0.555	1.80	13.2	13.2
1.11	0.901	29.2	29.2
1.77	0.565	53.2	52.9
2.49	0.402	87.9	87.6
3.04	0.329	121.2	122.

Die physikalische Bedeutung für die Tatsache, dass die Konstante a in Gl. (2) bei der Rohrzuckerlösung einen positiven, hingegen bei der Traubenzuckerlösung einen negativen Wert besitzt, d.h. dass das effektive Molvolumen des gelösten Stoffes beim ersten Fall mit der zunehmenden Verdünnung zu, hingegen beim letzten Fall abnimmt, ist mir noch nicht ganz klar. Möglicherweise kann die Hydratation der gelösten Moleküle mit dieser Tatsache in engem Zusammenhang stehen. Aber in jedem Fall darf man wohl die Auffassung vertreten, dass der osmotische Druck der konzentrierten Lösung mit Hilfe der verhältnismässig einfachen Gl. (3) genügend genau wiedergegeben werden kann.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. T. Titani für seine freundliche Unterstützung bei der Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit herzlichst danken.

Osaka Teikoku Daigaku Rigaku-bu Kagaku Kyoshitu.
(Chemisches Institut der Wissenschaftlichen Fakultät
der Kaiserlichen Universität Osaka.)

Über die Schwefelsäureester in den Glucoproteiden.

I. Schwefel-, Stickstoff-, Hexosamin-, und Uronsäure-Bestimmungen.

Von Tadahiko UTIMARU.

(Eingegangen am 11. Mai 1943.)

Bei den Untersuchungen über die Chondroitinschwefelsäure hat man sich bisher in erster Linie darum bemüht, sie von dem begleitenden Eiweiss möglichst frei darzustellen. Seine Isolierungsweisen vielfach verbessert⁽¹⁾, erzielte man die Verminderung des Stickstoffgehalts und die Vergrößerung des Schwefelgehalts. Die Reinheit der Materialien lässt sich von dem Atomzahlverhältnis von Schwefel zu Stickstoff erkennen. Der Wert dieses Verhältnisses muss nach der Formel, welche 1918 von Levene aufgestellt wurde⁽²⁾, 1:1 sein. In der Tat nimmt diese Zahl immer zu und nähert sich durch die Verbesserungen der Darstellungsmethoden 1.

Bei der Mucoitinschwefelsäure, welche der Chondroitinschwefelsäure sehr nahe steht, hat man in diesem Verhältnis nicht so grosse Bedeutung bemerkt. Da Heparin als Mucoitinpolyschwefelsäure identifiziert worden ist⁽³⁾, so überschreitet dieser Wert natürlich 1. Neuerdings hat man tatsächlich eine Substanz dargestellt, die sechs Schwefelatome in einem Molekül enthält. In Bezug auf Chondroitinschwefelsäure hat jedoch niemand schwefelreiches Material gewonnen, ausgenommen die Arbeiten von Soda, Egami und Horigome⁽⁴⁾.

Nach diesen Arbeiten ist die Einheitlichkeit von Chondroitinschwefelsäure wenigstens was den Schwefelgehalt anbetrifft zweifelhaft. Heparin ist in der Tat nicht einheitlich. Es besteht aus den Substanzen, welche die verschiedenen Zahlen von Schwefelatomen enthalten⁽⁵⁾. Wohl hat Meyer⁽⁶⁾ in Bezug auf die optische Aktivität verschiedene Arten von Chondroitinschwefelsäuren gefunden, aber was den Schwefelgehalt anbetrifft bezweifelte er nicht dessen Einheitlichkeit. Wenn diese Säure keine bestimmte Zahl von Schwefelatomen hat, so können wir bei der Darstellung von der eiweissfreien Chondroitinschwefelsäure das Atomzahlverhältnis von Schwefel zu Stickstoff als Reinheitsgrad nicht ansehen. Es ist deshalb von Wichtigkeit, wie wir in dieser Arbeit darlegen

(1) K. Kondo, *Biochem. Z.*, **26**(1910), 116; W. W. Sawjalow, *Z. physiol. Chem.*, **126**(1922), 218; E. Jorpes, *Biochem. Z.*, **204**(1929), 354; O. Fürth und T. Bruno, *Biochem. Z.*, **294**(1937), 153; K. Meyer und E. M. Smyth, *J. Biol. Chem.*, **119**(1937), 507.

(2) P. A. Levene und J. Lagez-Suave, *J. Biol. Chem.*, **36**(1918), 105.

(3) E. Jorpes und S. Bergström, *Biochem. J.*, **33**(1939), 47.

(4) T. Soda, F. Egami und T. Horigome, *J. Chem. Soc. Japan*, **61**(1940), 43.

(5) E. Jorpes und S. Bergström, *J. Biol. Chem.*, **118**(1937), 447.

(6) K. Meyer und E. Chaffee, *J. Biol. Chem.*, **138**(1941), 491.

werden, die Komponenten von Chondroitinschwefelsäure zu analysieren, und dadurch ihre Reinheit zu ermitteln.

Wir bestimmten den Schwefel-, Stickstoff-, Hexosamin-, Hexuronsäure- und Aschengehalt, obwohl Meyer schon deren Analysen ausgeführt hat⁽⁷⁾. Seine Methode scheint uns jedoch nicht zuverlässig. Überdies zeigten seine Resultate, dass sein Präparat ausser Hexosamin noch stickstoffhaltige Verunreinigungen enthält, weil der Stickstoffgehalt bedeutend grösser ist als der aus dem Hexosamingehalt berechnete. Ferner zeigte er, dass seine Resultate der Formel von Levene entsprechen würden, wenn die Säure noch sechs Molekeln von Krystallwasser enthielte. Aber nach unseren Erfahrungen können wir leicht das Gewicht der Chondroitinschwefelsäure konstant machen. Wir können nämlich 10 mg Probe bei einer Temperatur von 80° im Vakuum in einer Stunde austrocknen. Dadurch überzeugten wir uns, dass die Menge, welche von Meyer als Wasser erkannt worden ist, aus anderen Verunreinigungen stammt.

Über die Analysenmethode machten wir mehrere Untersuchungen, indem wir eine ziemlich exakte Methode anwendeten, um den Reinheitsgrad des Materials zu beurteilen. Wir führten die Stickstoffbestimmung nach der Mikro-Kjeldahl-Methode aus, dabei titrierten wir mit der Mikrobürette, um exakteren Resultate zu gewinnen. Gewöhnlich benutzten wir dazu die jodmetrische Methode. Wir fanden jedoch, dass wir durch die Acidimetrie mit Methylrot als Indikator genügende Genauigkeit erzielen können, wenn wir vor der Titration die Säurelösung kochen. Nach Meyer⁽⁸⁾ gibt die Mikro-Dumas-Methode mehr Stickstoffgehalt als die Mikro-Kjeldahl-Methode, aber unsere Erfahrung ist gegen diesen Befund ausgefallen. Die Mikro-Dumas-Methode zeigt immer einen zu kleinen Wert. Wir glauben dass, wie unten erklärt, die Resultate nach der Mikro-Kjeldahl-Methode genau sind.

Für die Uronsäure-Bestimmung hat Meyer die Mikro-Tollens-Lefèvre-Methode angewandt. Diese Methode gibt jedoch bei den Polysacchariden, welche andere Kohlenhydrate als Hexuronsäure enthalten, keine genauen Wert, wie Burkhart erwähnt⁽¹⁰⁾. Wir fanden wie Meyer einen kleinen Blindwert, wie sorgfältig wir die Kohlensäure in der Luft auch ausschlossen, und daneben entstand aus Hexosamin auch kleine Mengen Kohlensäure. Gewöhnlich zieht man diese Menge aus der der Hauptexperimenten ab, aber dieses Verfahren gilt nicht als richtig. Daher versuchten wir die kolorimetrische Methode, welche von Gurin⁽¹¹⁾ und Egami⁽¹²⁾ untersucht wurde, wobei man die Farbentstehung von Zucker durch die Behandlung mit Carbazol und konz. Schwefelsäure ausnutzte.

Die Hexosaminbestimmung, die wir ausführten zeigen, dass die Analyse nach Nilsson⁽¹³⁾ ziemlich befriedigend durchführbar ist. Die

(7) Z. Zakrzewski und H. J. Fuchs, *Biochem. Z.*, **285**(1936), 390.

(8) K. Meyer, E. Smyth und J. W. Palmer, *J. Biol. Chem.*, **119**(1937), 73.

(9) K. Meyer und J. W. Palmer, *J. Biol. Chem.*, **114**(1936), 689.

(10) B. Burkhart, L. Baur und K. P. Link, *J. Biol. Chem.*, **104**(1934), 171.

(11) S. Gurin und D. H. Hood, *J. Biol. Chem.*, **131**(1939), 211.

(12) F. Egami, *J. Chem. Soc. Japan*, **62**(1941), 277.

(13) L. Nilsson, *Biochem. Z.*, **282**(1935), 242.

Bedingungen der Hydrolyse mit 4 N Salzsäure und der 12 stündigen Erhitzung geben den Maximalwert, und in dieser Beziehung wurde die Angabe von Meyer⁽¹⁴⁾ bestätigt. Das allgemeine Verfahren bei der Hydrolyse von Glucosaminverbindungen mit 4 N Salzsäure und der 4–8 stündigen Erhitzung ist bei der Analyse gelegentlich als unvollkommen zu urteilen.

Der Stickstoffgehalt nach der Kjeldahl-Methode stimmt mit den Resultaten der Hexosaminbestimmung ausgezeichnet überein (in der Tabelle 2). Daraus können wir schliessen, dass alle Mengen von Stickstoff als Hexosamin existieren. Dies zeigt erstens, dass unser Material kein Eiweiss enthält, und dass unsere Methoden der Analyse ziemlich genau sind. Dabei fanden wir, dass wir durch zweimalige Fällung mit Trypaflavin alles Eiweiss beseitigen konnten.

Unsere Analysen können alle mit etwa 10 mg Substanz ausgeführt werden. Da wir beabsichtigten, Schwefelsäureester wie Chondroitinschwefelsäure in verschiedenen Tieren zu untersuchen, so hatten wir vor, auch die Schwefelsäure nach der Mikromethode zu bestimmen. Die Schwefelbestimmung wurde nach Fiske⁽¹⁵⁾ mit Benzidin vorgenommen. Die Niederschläge von Benzidinsulfat wurden direkt mit Alkali titriert. Die Hydrolyse von der Esterschwefelsäure geht so leicht vor sich, dass man durch diese Methode schnell analysieren und befriedigende Ergebnisse erhalten kann.

Aus den Analysenresultaten nach diesen Methoden können wir schliessen, dass die Chondroitinschwefelsäure aus dem Knorpel durch zweimalige Extrahierungen aus den Niederschlägen von Trypaflavinsalz mit 20% iger Calciumchloridlösung eiweissfrei dargestellt werden kann. Von der mit Calciumchlorid extrahierten Lösung wird die Chondroitinschwefelsäure mit Alkohol abgesetzt. Dieses Material enthält noch etwa

2% Calciumchlorid. Dies kann durch Dialyse gegen dest. Wasser innerhalb 3 Tagen beseitigt werden. Da das chondroitinschwefelsaure Salz jedoch dabei sauer wird, neutralisieren wir sie und setzten sie mit Alkohol ab, um neutrale Chondroitinschwefelsäure zu erhalten.

Die Summe des Gehalts jeder Komponenten betrug 97.0%. Bei den Berechnungen wurde Ester- oder Glucosidform wie in der Levene'sche Formel angenommen, und Hexosamin wurde als Acetylhexosamin berechnet. Die Zahlen (Tabelle 1) zeigen, dass unsere Materialien keine

Tabelle 1.

Analyse von Chondroitinschwefelsäure.

	Nr. 9	Nr. 5
Acetylhexosamin	—	35.1
Stickstoff	2.43	2.30
Schwefel	7.34	7.05
Hexuronsäure	39.7	36.7
Asche	21.2	29.8
<u>Schwefel</u>		
<u>Stickstoff</u>	1.32	1.32
<u>Uronsäure</u>		
<u>Hexosamin</u>	1.18	1.12

Verunreinigungen enthalten, zumindest soweit sich dies durch eine genaue Analyse feststellen liess. Ausserdem beweisen sie die Exaktheit unserer Analyse.

(14) J. Palmer, E. M. Smyth und K. Meyer, *J. Biol. Chem.*, **119**(1937), 491.

(15) C. H. Fiske, *J. Biol. Chem.*, **47**(1921), 59.

Das Atomzahlverhältnis von Schwefel zu Stickstoff war in allen Materialien etwa 1.3 und das Molekülzahlverhältnis von Uronsäure zu Hexosamin war 1.2.

Woher kommt der Unterschied zwischen unseren Ergebnissen und denen der anderen Autoren? Rührt er von der Verschiedenheit der Isolierungsmethode her? Nimmt man unter den Ergebnissen von Meyer⁽¹⁾ den Gehalt des Glucosaminstickstoffs als den des Stickstoffs an, so ist das Verhältnis von Schwefel zu Stickstoff 1.21, und das von Uronsäure zu Stickstoff 1.18. Diese Zahlen weichen nicht so sehr aus von unseren Resultaten.

Wie wir diese schwefelreiche Materialien erlangten, rührt vielleicht auch daher, dass wir sie aus dem Knorpel von Haifisch dargestellt haben. Enthält er schwefelreiche Glucoproteiden? Schon früher hat auch Fürth⁽¹⁾ gefunden, dass die Chondroitinschwefelsäure aus einigen Fischen schwefelreicher ist. Um diesen Punkt zu klären, werden wir über die Chondroitinschwefelsäure aus dem Säugetierknorpel nach unserer Trypaflavinmethode Untersuchungen anstellen.

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung der Materialien. Wie in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben wurde⁽⁴⁾, wird die Säure mit Trypaflavin abgesetzt, aus den Niederschlägen mit 20%iger Calciumchloridlösung extrahiert, und mit Alkohol ausgesalzt. Dies wird zweimal wiederholt. Das nach diesem Verfahren erhaltene Material enthält bisweilen eine kleine Menge

Calciumchlorid. Daher wird es, um das gereinigte Material zu erhalten, gegen dest. Wasser dialysiert, mit Calciumhydroxyd neutralisiert, und danach das Salz der erwünschten Säure mit Alkohol abgesetzt.

Um das Trypaflavin zu beseitigen, wird die Walkerde der Tierkohle vorgezogen.

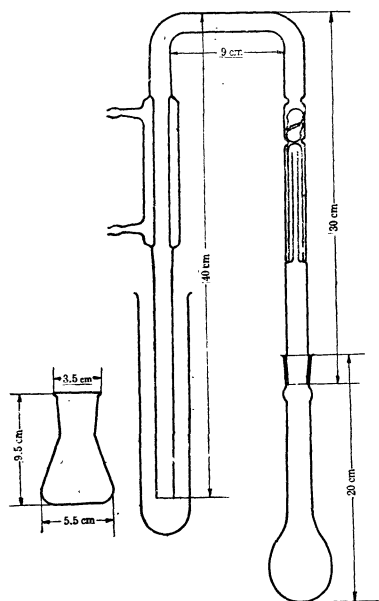


Abb. 1.

2. Die Analyse von Stickstoff. Nach der Mikro-Dumas-Methode kann man keine befriedigende Werte erwarten. Deswegen wird die Mikro-Kjeldahl-Methode angewandt; da aber die Materialien sehr stickstoffarm sind, so muss die Digestion vollkommen ausgeführt werden. Der Apparat von Hayman u. a.⁽¹⁶⁾ (Abb. 1), den sie um den Nitrostickstoff in Submikro-Mengen zu analysieren benutzten, lässt sich für unseren Zweck gut bedienen.

6–7 mg der gewogenen Substanz werden vorsichtig in den Kolben eingesetzt. Man beachtet dabei, dass die Substanz nicht an der Kolben-

Tabelle 2.

		N% nach Kjeldahl- Methode	N% aus Hexosamin- Gehalt berechnet.	N% nach Dumas- Methode
Chondroitinschwefelsäure	Nr. 1	2.26	2.20	1.69
"	Nr. 2	2.02	1.92	1.75
"	Nr. 3	1.94	—	1.53
"	Nr. 4	2.00	1.97	—
"	Nr. 5	2.30	2.25	—

wand haftet. Sie wird zuerst mit 1.5 cc konz. Schwefelsäure, sodann mit je 25 mg Kupfersulfat und Kaliumsulfat versetzt. Man erhitzt den Kolben, welcher in beinahe horizontaler Stellung gehalten wird. Wenn etwa nach 20 Minuten die Lösung klar wird, kühlt man sie ab, dann wird sie mit 3 Tropfen Wasserstoffperoxyd versetzt, und bis zu klarer Lösung wieder erhitzt. Dies wird nochmals wiederholt. Danach wird sie mit 40 cc Wasser und 8 cc 50%iger Natriumhydroxydlösung versetzt, und das Ammoniak destilliert. Dabei wird Bleikügelchen als Siedestein benutzt, und befriedigende Resultate wurden erzielt. Da aber nach der Abscheidung von Natriumsulfat die Bleikügelchen nicht mehr ihren Dienst leisten, so wird die Destillation davor eingestellt.

Das Ammoniak wird in 2 cc 0.143 N Salzsäure absorbiert. Dieselbe wird auf Methylrot als Indikator mit 0.143 N Natriumhydroxyd und mit Hilfe der Mikrobürette titriert. Wird dabei die Säurelösung vor der Titration gekocht, dann verändert sich deutlich die Farbe des Indikators.

Die Resultate finden sich in Tabelle 3. Die Fehlergrenze der Experimente liegt unter 0.05%.

Tabelle 3.

	Menge (mg)	N% (Gefund.)	N% (Theoret.)	Zusatz von H ₂ O ₂
Glucosaminhydrochlorid	2.195	6.12	—	ohne
Acetanilid	0.905	9.25	—	"
Glucosaminhydrochlorid	1.319	6.58	6.54	mit
"	2.245	6.52	6.54	"
Acetanilid	1.192	10.00	10.37	"
Chondroitinschwefelsäure Nr. 5 ..	7.404	2.14	—	ohne
" " ..	6.272	2.30	—	mit

3. Die Analyse von Glucosamin. Dieselbe wird nach Nilsson⁽¹³⁾ ausgeführt. Etwa 7 mg des gewogenen Materials werden in ein Röhrchen eingesetzt, welches mit einem gut eingepassten Schliffstopfen versehen ist. 2 cc Wasser und danach 2 cc 8 N Salzsäure werden zugefügt. Das Rohr wird fest zugestopft, und während geeigneter Zeit im Wasserbad erwärmt.

Nach der Hydrolyse wird die Lösung in den 10 cc Messkolben abgefüllt, und mit dest. Wasser bis auf zum 10 cc Teilstrich gebracht. 5 cc dieser Lösung werden zur Vorprobe auspipettiert, und mit 1 N Natriumhydroxyd auf Methylrot als Indikator neutralisiert. Die übrigen 5 cc derselben Lösung wird nun mit 98% der bei der Vorprobe bestimmten Menge von Alkalilösung neutralisiert. Diese Lösung wird wieder auf 10 cc gebracht. 1 cc davon wird mit Acetylaceton und Ehrlichschem Reagens gefärbt. Die Durchlässigkeit der Lösung wird im Zeiss-Stufenphotometer mit Filter S53 gegen eine Blindprobe, die alle Reagenzien ausser dem Substrat enthält, bestimmt.

Die Bedingungen der Hydrolyse wurden untersucht (Tabelle 4), und festgestellt, dass die 12 stündige Hydrolyse die geeignetste ist. Wenn man das Glucosamin unter den gleichen Bedingungen hydrolysiert, so geht 4% an der Menge verloren. Daher wird der Glucosamingehalt um diese Menge korrigiert.

Tabelle 4.

					Hexosaminhydrochlorid	
Bedingungen					r	%
Chondroitinschwefelsäure	Nr. 3	450 γ	4NHCl, 6 St.		115	—
"	"	"	2NHCl, 6 St.		100	—
"	"	"	4NHCl, 12 St.		155	—
"	"	"	2NHCl, 12 St.		125	—
"	"	"	4NHCl, 25 St.		132	—
Glucosaminhydrochlorid	124 γ		4NHCl, 12 St.		119	(96 %)
"	110 γ		" "		106	(96.5%)
Chondroitinschwefelsäure	Nr. 5	366 γ	" "		122	33.2

4. Die Analyse von Glucuronsäure. Anfangs wird die Entstehung von Kohlensäure nach Burkhart, Bauer und Link gemessen. Die Glucuronsäure wird zuerst analysiert. Es zeigt sich jedoch, dass die Bedingungen dieser Autoren, 12 N Salzsäure und 135–138°, nicht ausreichend sind. Man findet immer zu kleine Werte. Dies rührt vielleicht daher, dass diese Autoren gerade die Galacturonsäure untersuchten. Aus der Glucuronsäure, wie zu erwarten, entsteht eine kleinere Menge Kohlensäure. Ausserdem waren die Resultate dabei nicht einheitlich. Es ist vielleicht auf die Unvollkommenheit der Zersetzung zurückzuführen.

Daher wird hier die kolorimetrische Methode von Gurin u. a. und Egami^{(11) (12)} benutzt. Sie beruht auf der Farbentstehung von Glucuronsäure mit Carbazol, und ist um so vorteilhafter, da man gleichzeitig qualitativ die Zuckerarten entscheiden kann. Das Verhältnis der Extinktion bei 530 $m\mu$ zu der bei 500 $m\mu$ zeigt, dass die Uronsäure in der Chondroitinschwefelsäure Glucuronsäure ist. Aber die Absorption bei 430 $m\mu$ und 470 $m\mu$ von Chondroitinschwefelsäure stimmt mit der von Glucuronsäure nicht überein. Es kommt vielleicht daher, dass die Glucuronsäure dabei mit dem Glucosamin verbunden ist. Tatsächlich zeigt das Gemisch von Glucuronsäure und Glucosamin die gleichen Veränderungen bei dieser Wellenlänge, und die Absorption ist grösser als bei Glucuron-

säure allein. Dass man jedoch mit der Extinktion bei 500 $m\mu$ analysieren kann, zeigen die Resultate der Versuche, die über das Gemisch von chondroitinschwefelsäure und Glucuronsäure ausgeführt worden sind.

Tabelle 5.

	Menge (γ)	$\epsilon_{530}/\epsilon_{500}$	Glucuronsäure	
			γ	%
Glucuronsäure	—	1.30	—	—
„	—	1.32	—	—
Chondroitinschwefelsäure Nr. 9	584	1.26	232	39.7
Glucuronsäure und	{ 58 284	{ — —	{ 152	{ —
Chondroitinschwefelsäure Nr. 5				

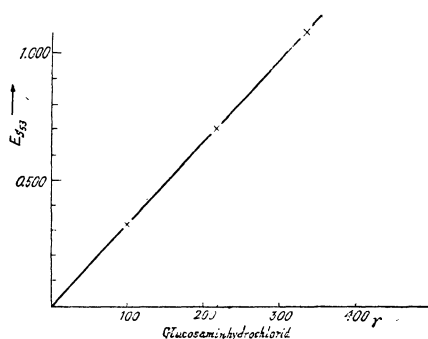


Abb. 2.

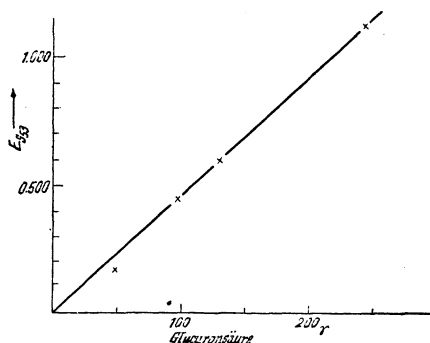


Abb. 3.

5. Die Analyse der Esterschwefelsäure. Diese Bestimmung wird nach dem von Fiske⁽¹⁵⁾ verbesserten Rosenheim und Drummond'schen Verfahren ausgeführt. Etwa 3 mg des Materials werden in 4 cc Wasser gelöst, mit 1 cc 20%iger Salzsäure und 2 Tropfen 1.2%iger Natriumchloridlösung versetzt und auf dem Wasserbad abgedampft. Danach mit 1 Tropfen konz. Salpetersäure und 5 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und wieder abgedampft und noch 10 Minuten lang erwärmt. Dann wird der Rückstand mit 5 cc Wasser in ein Becherglas übertragen, mit 2 cc Benzidinlösung und nach 2 Minuten mit 4 cc 95%igem Aceton versetzt, und dies weiter 10 Minuten stehen gelassen. Dann wird das Benzidinsulfat nach Fiske filtriert. Das Sulfat wird zusammen mit dem Filtrierpapier in einem grossen Reagenzglas mit 0.01 N Natriumhydroxidlösung auf Phenolrot als Indikator unter stetigem Kochen titriert.

Tabelle 6.

		Menge (mg)	Schwefel		
			γ	%	
Chondroitinschwefelsäure	Nr. 7 ..	—	—	6.25	} nach Gewichtsanalyse

Diese Methode gibt denselben Wert wie die gewöhnliche gravimetrische Methode.

Diese Arbeit wurde durch Rat und Beistand von Herrn Prof. Tokuro Soda ausgeführt. Herrn Prof. Fujio Egami verdanke ich seiner stetigen Anregung. Die Glucuronsäure zur Analyse stellte mir Herr Prof. Choji Araki freundlichst zur Verfügung. Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen. Die Kosten dieser Arbeit wurde zum Teil von den Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschungen finanziert.

*Chemisches Institut, Naturwissenschaftliche Fakultät,
Kaiserliche Universität zu Tokio.*

**Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs.
XIII. Die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen
Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche der ver-
schiedenen Arten Eisenoxydkatalysatoren. (Auszug.)⁽¹⁾**

Von Noriyosi MORITA.

(Eingegangen am 16. April, 1943)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und schwerem Wasserdampf wird an der Oberfläche der vier Arten Oxyd-katalysatoren untersucht. Zur Untersuchung kommen das reine α -Eisenoxyd, das ebenfalls reine γ -Eisenoxyd, das mit Wismuthoxyd versetzte Eisenoxyd und das reine Wismuthoxyd. Dabei ergibt sich, dass die drei Arten der Eisenoxyde alle fast dieselbe katalytische Wirksamkeit besitzen. Hingegen liegt die Wirksamkeit des Wismuthoxyds viel niedriger als die des Eisenoxyds. Bei diesem Versuch fällt weiter auf, dass die Wirksamkeit des frisch dargestellten reinen Eisenoxyds durch die wiederholte Benutzung allmählich bis zu einem konstanten Wert abnimmt, während das mit Wismuthoxyd versetzte Eisenoxyd von Anfang an eine konstante Wirksamkeit zeigt. Obwohl durch die Erhitzung auf 500° die Wirksamkeit aller untersuchten Arten der Eisenoxyde fast nicht beeinflusst wird, wird sie merklich vermindert, wenn das Oxyd im voraus auf 800° 22 bis 24 Stunden lang erhitzt wird. Aus einer reaktionskinetischen Analyse ergibt sich, dass durch diese Deaktivierung die Aktivierungsenergie um etwa 10% zunimmt, während der Häufigkeitsfaktor untrüglich abnimmt.

Aus dem Grunde, dass die bisherigen Versuchsergebnisse über die Vergleichung der katalytischen Wirksamkeit der beiden Arten der Eisen-

(1) *J. Chem. Soc. Japan*, **63**(1942), 659, 665. XII. Mittl., dies Bulletin, **17** (1942), 189.

oxyde, des α - und γ -Eisenoxyds, ziemlich auseinandergehen,⁽²⁾ habe ich ihre katalytische Wirksamkeit für den O-Atomenaustausch zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf untersucht. Dabei wird die Reaktion auch mit dem Mischkatalysator aus Eisen- und Wismuthoxyd sowie mit reinem Wismuthoxyd ausgeführt und ihre Wirksamkeit miteinander verglichen.

Das zum Versuch benutzte reine α -Eisenoxyd wurde nach den Angaben von Fricke und Klenk⁽³⁾ aus Eisennitrat, das reine γ -Eisenoxyd nach den Angaben von Emmett und Love⁽⁴⁾ aus Eisennitrat und Eisen (I)-sulfat, der Mischkatalysator aus Eisen- und Wismuthoxyd nach den Angaben von Inaba⁽⁵⁾ aus Wismuthnitrat und Eisennitrat und das reine Wismuthoxyd aus Wismuthnitrat alle durch die Erhitzung des aus dem genannten Salz und konzentrierter Ammoniaklösung erhaltenen Oxydhydratsniederschlags hergestellt. Der Mischkatalysator besitzt etwa die Zusammensetzung von $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3=2:1$. An der Oberfläche dieser Arten der Katalysatoren wird die Austauschreaktion zwischen dem elektrolytischen Sauerstoff und dem an schwerem Sauerstoff angereicherten Wasserdampf ausgeführt. Da aber die dabei benutzte Apparatur und Versuchsanordnung im grossen und ganzen dieselben sind wie früher beschrieben wurde,⁽⁶⁾ werden sie auf dorthin verwiesen und allein die damit gewonnenen Versuchsergebnisse sind in folgenden Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt.

Tabelle 1. Austauschreaktion an α -Eisenoxyd.

Temp. °C	Δs_e in γ	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	%A
300	64.3	0.7	2
350	61.7	3.3	11
400	57.0	8.0	26
450	41.7	23.3	77

Tabelle 2. Austauschreaktion an γ -Eisenoxyd.

Temp. °C	Δs_e in γ	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	%A
300	64.2	0.8	3
350	60.6	4.4	15
400	59.5	5.5	18
400	57.9	7.1	23
450	41.9	23.1	76

(2) L. A. Welo und O. Baudisch, *J. Biol. Chem.*, **65**(1925), 215; P. H. Emmett und K. S. Love, *J. Phys. Chem.*, **34**(1930), 41.

(3) R. Fricke und L. Klenk, *Z. Elektrochem.*, **41**(1935), 617.

(4) P. H. Emmett und K. S. Love, *J. Phys. Chem.*, **34**(1930), 41.

(5) K. Inaba, *Bull. Inst. Phys. Chem. Research*, **2**(1923), 222.

(6) N. Morita und T. Titani, dies Bulletin, **13**(1937), 357.

Tabelle 3. Austauschreaktion an Mischkatalysator ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$).

Temp. °C	Δs_e in γ	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	%A
300	64.2	0.8	3
300	64.2	0.6	2
350	62.0	3.0	10
400	56.4	8.6	28
400	55.6	9.4	31
450	41.1	23.9	79
450	41.2	23.8	78
500	34.6	30.4	100

Tabelle 4. Austauschreaktion an Wismuthoxyd.

Temp. °C	Δs_e in γ	$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ in γ	%A
450	60.5	4.5	15
500	54.5	10.5	34
550	50.7	14.3	47
600	41.1	23.9	78
650	39.6	25.4	84

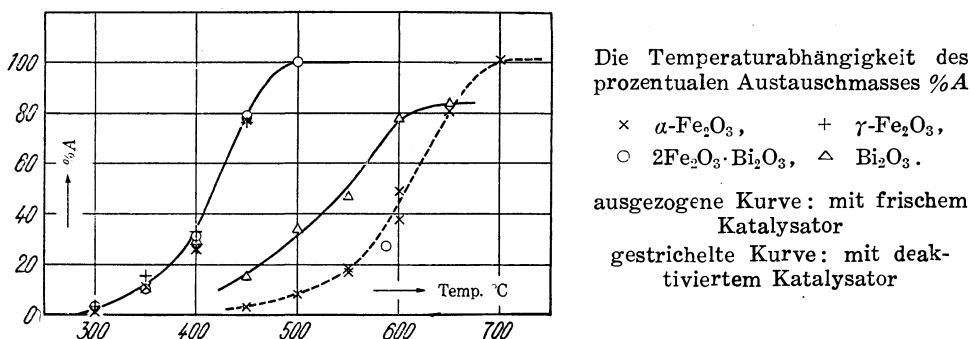
In diesen Tabellen drückt Δs_a den (gewöhnlichem Wasser gegenüber gemessenen) anfänglichen Dichteüberschuss des zum Versuch benutzten schweren Wassers und Δs_e den desselben Wassers nach dem Versuch, d.h. nach der Austauschreaktion aus. Deshalb gibt der Unterschied ($\Delta s_a - \Delta s_e$) die Abnahme der Dichte und folglich den Gehalt an schwerem Sauerstoff des betreffenden Wassers an, die durch die in Frage kommende Austauschreaktion herbeigeführt worden ist. Da aber das zum Versuch benutzte schwere Wasser durch die Destillation des gewöhnlichen Wasser hergestellt wurde, wird in ihm nicht nur schwerer Sauerstoff sondern auch schwerer Wasserstoff angereichert. So ergibt sich aus einer isotopischen Analyse, dass vom gesamten anfänglichen Dichteüberschuss des benutzten Wassers, der 65.0 γ beträgt, nur noch 37.0 γ auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückzuführen ist. Dagegen wiegt der gegen diesen schweren Wasserdampf ausgetauschte elektrolytische Sauerstoff um 0.1 γ leichter als gewöhnlicher Wassersauerstoff. Weiter besitzt das Reaktionsgasgemisch aus diesen Arten leichten Sauerstoffs und schweren Wasserdampfes immer dieselbe Zusammensetzung von $\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=2:1$. Mit Hilfe dieser Zahlenwerte lässt sich deshalb der Grenzwert von ($\Delta s_a - \Delta s_e$) ohne weiteres berechnen, der sich beim vollständigen Austausch ergeben würde. Da aber der so berechnete Grenzwert von ($\Delta s_a - \Delta s_e$) = 30.4 γ beträgt, soll das Verhältnis der beobachteten Dichteabnahme gegen diesen Grenzwert:

$$\%A = \frac{(\Delta s_a - \Delta s_e)}{30.4} \times 100$$

das Mass der unter den angegebenen Versuchsbedingungen stattgefundenen Austauschreaktion angeben. Die in den letzten Spalten der Tabellen

angegebenen Zahlenwerte geben das so bestimmte „prozentuale Austauschmass“ %A bei verschiedenen Temperaturen wieder und seine Temperaturabhängigkeit wird in der nebenstehenden Abb. mit der ausgezogenen Kurve gezeigt.

Aus dieser Abb. lässt sich ohne weiteres ersehen, dass die katalytische Wirksamkeit des reinen Wismuthoxyds für die in Rede kommende Austauschreaktion deutlich niedriger als die anderen drei Oxyde liegt. Die



Austauschreaktion an seiner Oberfläche verläuft nämlich viel schwieriger als die anderen drei. Dagegen verläuft die Reaktion an der Oberfläche der drei benutzten Arten der Eisenoxyd-katalysatoren jede fast gleich leicht. Die drei Arten der Eisenoxys, das α -Eisenoxyd, das γ -Eisenoxyd und das mit Wismuthoxyd versetzte Eisenoxyd besitzen also fast dieselbe katalytische Wirksamkeit für die in Frage kommende Austauschreaktion. Dabei wurde aber bemerkt, dass die magnetische Suszeptibilität des γ -Eisenoxys, das am Anfang stark ferromagnetisch war, bis auf ein viertel oder fünftel ihres anfänglichen Werts zurückgegangen war.

Bei diesem Versuch wurde weiter gefunden, dass die katalytische Wirksamkeit des frisch hergestellten reinen Eisenoxys durch die wiederholte Verwendung allmählich bis zu einem konstanten Wert verringert wird. Dagegen zeigt das mit Wismuthoxyd versetzte Eisenoxyd schon von Anfang an eine fast konstante Wirksamkeit. Aber in jedem Fall wird keine nennenswerte Veränderung in der katalytischen Wirksamkeit ausfindig gemacht, so lange als der Katalysator unterhalb 500° nicht länger als drei Stunden erhitzt wird. Die %A-Temperatur-Kurve, die z.B. unter Verwendung des im voraus auf 500° drei Stunden lang erhitzten α -Eisenoxys gewonnen wurde, fällt fast genau auf die ausgezogene Kurve in der oben angegebenen Abb. Wird hingegen der Katalysator auf 800° 22 bis 24 Stunden lang erhitzt, so vermindert sich seine Wirksamkeit immer merklich. Die Austauschreaktion an dem so deaktivierten Katalysator geht viel schwieriger vonstatten als an frischem Oxyd. Ein solches Beispiel wird in der oben angegebene Abb. mit der gestrichelten Kurve gezeigt. Diese Kurve wird nämlich unter Verwendung der auf oben angegebene Weise durch starke Erhitzung deaktivierten α -Eisenoxys gewonnen und ein daneben liegender kleiner Kreis gibt das Ergebnis des Versuchs wieder, der unter Benutzung des mit Wismuthoxyd versetzten aber im voraus ebenfalls auf 800° 22 bis 24 Stunden lang erhitzten Eisen-

oxyds ausgeführt wurde. Da aber dieser Kreis ganz nahe bei der gestrichelten Kurve liegt, darf wohl geschlossen werden, dass das mit Wismuthoxyd versetzte Eisenoxyd durch die oben angegebene Behandlung ebenso gut wie das reine Eisenoxyd deaktiviert wird.

Reaktionskinetische Behandlung.

Ich habe früher gezeigt, dass zwischen dem direkt gemessenen prozentualen Austauschmass $\%A$ und der wahren Austauschgeschwindigkeit dN_o/dt , d.h. der innerhalb einer Zeiteinheit ausgetauschten Anzahl der Sauerstoff- bzw. Wasserdampfmoleküle die Beziehung besteht:⁽⁷⁾

$$\left(\frac{dN_o}{dt}\right) = -\frac{v}{K} \log\left(1 - \frac{\%A}{100}\right) \quad (1).$$

In dieser Gl. (1) drückt v die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches und K eine Konstante aus, deren Grösse von der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches r ($O_2:H_2O=r:1$) sowie dem scheinbaren V und wahren V_o Volumen des benutzten Katalysators in der Weise abhängt:

$$K = 637000 \frac{(2r+1)(r+1)}{2r} \frac{(V-V_o)}{N} \quad (2),$$

wenn man mit N die Loschmidtsche Zahl ausdrückt und die Strömungsgeschwindigkeit v in Gl. (1) in ccm pro Min. gemessen wird. Wird deshalb nach den vorliegenden Versuchsbedingungen $r=2$, $v=1$ ccm pro Min. und $V_o=1.4$ ccm gesetzt und weiter für V das direkt gemessene Volumen jeder Art des Katalysators eingesetzt, so ergibt sich für das α -Eisenoxyd $v/K=2.6 \times 10^{16}$, für das γ -Eisenoxyd $v/K=2.3 \times 10^{16}$, für das mit Wismuthoxyd versetzte Eisenoxyd $v/K=1.9 \times 10^{16}$ und für das durch Erhitzung deaktivierte α -Eisenoxyd $v/K=4.9 \times 10^{16}$.

Da aber nun dieses Verhältnis v/K während einer Reihe der Versuchen, die unter Verwendung eines und desselben Katalysators ausgeführt werden, als eine temperaturunabhängige Konstante angesehen werden kann, wächst die Quantität $\left\{-\log\left(1 - \frac{\%A}{100}\right)\right\}$ gemäss Gl. (1) mit der wahren Austauschgeschwindigkeit dN_o/dt direkt proportional an. Wird nun aus diesem Grunde der Logarithmus von $\left\{-\log\left(1 - \frac{\%A}{100}\right)\right\}$, deren Grösse sich aus den in Tabellen 1 bis 4 angegebenen Zahlenwerten von $\%A$ ohne weiteres errechnen lässt, gegen das Reziproke der absoluten Temperature $1/T$ eingetragen, so ergibt sich für alle drei Arten der Eisenoxyde gemeinsam eine gerade Linie, die durch Gl. (3) befriedigend wiedergegeben wird (vgl. die ausgezogene Kurve in der oben angegebenen Abb.):

$$\log\left\{-\log\left(1 - \frac{\%A}{100}\right)\right\} = 6.9_8 - \frac{5210}{T} \quad (3).$$

(7) N. Morita, dies Bulletin, 15(1940), 166.

Oder wenn die linke Seite dieser Gl. (3) mit Hilfe der oben angegebenen Zahlenwerte von v/K zur wahren Austauschgeschwindigkeit umgerechnet wird, ergibt sich die Gl.:⁽⁸⁾

$$\log\left(\frac{dN_0}{dt}\right) = 23.3 - \frac{23,900}{4.6 T} \quad (4).$$

Die Aktivierungsenergie der Austauschreaktion an der Oberfläche der benutzten Arten der Eisenoxyde beträgt also durchschnittlich 23,900 cal. Ebenso gut lassen sich die Ergebnisse des Versuchs, der unter Verwendung des durch Erhitzung deaktivierten α -Eisenoxyds ausgeführt worden ist (die gestrichelte Kurve in der oben angegebenen Abb.) durch die Gln. wiedergeben:

$$\log\left\{-\log\left(1 - \frac{\%A}{100}\right)\right\} = 5.9_5 - \frac{5730}{T}, \quad (5)$$

$$\log\left(\frac{dN_0}{dt}\right) = 22.7 - \frac{26,200}{4.6 T} \quad (6).$$

Wird diese Gl. (6) mit der oben angegebenen Gl. (4) verglichen, so lässt sich ohne weiteres ersehen, dass durch die Deaktivierung die Aktivierungsenergie um etwa 2 Kcal. d.h. um etwa 10% zunimmt, während der Häufigkeitsfaktor untrüglich d.h. um etwa $10^{-0.6}$ abnimmt.⁽⁹⁾ Dies weist aber offensichtlich nicht darauf hin, dass die Anzahl der aktiven Zentren ebenso stark abgenommen hat, da der Häufigkeitsfaktor an mehr aktiven Zentren sicherlich bedeutend grösser als an weniger aktiven Zentren sein muss und bei der Deaktivierung eben derartige stark aktive Zentren zuerst vernichtet sein müssen.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. T. Titani für seine Anregung zu dieser Arbeit herzlichst danken. Auch der Nippon Gakujutsu Shin-kōkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeit) sowie der Hattori Hōkōkai (der Hattori-Stiftung) bin ich für ihre finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.

Osaka Teikoku Daigaku Rigaku-bu Kagaku Kyoshitu.
(Chemisches Institut der wissenschaftlichen Fakultät
der Kaiserlichen Universität Osaka.)

(8) Bei dieser Umrechnung wird der Mittelwert aus den oben angegebenen drei Zahlenwerten von v/K benutzt, die für die drei Arten der Eisenoxyde ausgerechnet werden.

(9) In der Originalmitteilung werden die Versuchsergebnisse des durch die Erhitzung auf 800° deaktivierten α -Eisenoxyds mit denen des im voraus auf 500° erhitzten α -Eisenoxyds verglichen. Da aber für das letztere der Häufigkeitsfaktor und die Aktivierungsenergie in Gl. (4) resp. 23.4 und 24,400 cal beträgt, wird der hier angegebene Schluss dadurch nicht wesentlich beeinflusst.

Über 1,1'-Dithebaol⁽¹⁾.

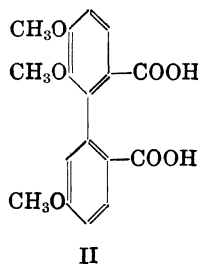
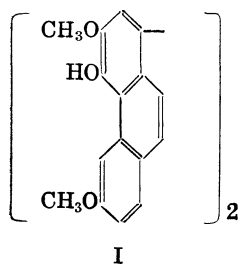
Von Kakuji GOTO und Tatsuo ARAI.

(Eingegangen am 10. Mai 1943)

In der früheren Mitteilung⁽²⁾, hat einer von uns berichtet, dass Sinomenin beim Kochen mit 66% Kalilauge ein Gemisch von Sinomenol und Disinomenol (Bis-1,1'-Sinomenol) gibt. Der Verknüpfungsort 1,1' wurde dadurch angenommen, dass Disinomenin, in welchem die Diazo-reaktion, im Vergleich mit Sinomenin, sehr stark vermindert ist, bei Acetolyse Tetracetyl-disinomenol entstehen lässt. Darauf wurde nachgewiesen dass Disinomenol ein sekundäres Produkt aus Sinomenol ist, indem man reines Sinomenol mit 66 proc. Kalilauge gekocht und dabei eine reichliche Menge Disinomenol erhalten hat.

Nun ist Thebaol, ein Abbauprodukt von Thebain, nichts anders, als 7-demethoxyliertes Sinomenol. Also, wenn unsere Meinung über die Konstitution und Entstehung von Disinomenol richtig ist, so muss Thebaol auch beim Behandeln mit kaustischem Alkali zum Bis-thebaol verknüpft werden.

Dies ist tatsächlich so. Wenn man Acetyl-thebaol mit überschüssigem 10 proc. Alkali zwei Stunden gelinde kocht, so erhält man Bis-1,1'-thebaol in 10~20 proc. Ausbeute. Das verdoppelte Molekulargewicht wurde an seinem tiefer schmelzenden Dimethyl-äther nach Rast bestätigt. In Dithebaol ist die Diazoreaktion sehr schwach, während monomolekulares Thebaol eine rote Farbe mit Diazobenzolsulfonsäure selbst in 10⁶ facher Verdünnung zeigt.



Es scheint natürlich zu sein, dass diese Verknüpfung der Beobachtung der früheren Forscher entgangen war, wenn man bedenkt, dass die Verknüpfung durch verdünntes, aber nicht konzentriertes Alkali verursacht wird. Beim Erhitzen von Acetyl-thebaol mit 50 proc. Kalilauge eine Stunde bis auf 180°, erhielten wir hauptsächlich Thebaol und nur eine Spur von Bis-1,1'-thebaol.

(1) LVII. Mitteilung über Sinomenin.

(2) z.B. *Proc. Imp. Acad.*, 2(1926), 414. Das zugrund liegende Sinomenol wurde später als 3,7-Dimethoxy-4,6-dioxy-phenanthren erkannt.

Methyl-thebaol ist nicht kristallisierend.⁽³⁾ Aber sein Chinon, dargestellt durch Methylieren von Thebaolchinon, ist wohl kristallisierbar (Schmp. 197°). Dieses Chinon lässt sich sehr leicht durch Perhydrol in 5,6,5'-Trimethoxy-diphenylsäure (II) oxydieren. Ihr Dimethylester schmilzt bei 93°. Aber ihre Decarboxylierung durch Kochen mit metallischem Kupfer in Chinolinlösung ist bisher nicht geglückt⁽⁴⁾.

Schliesslich wurde aus Benzoyl-thebaol-chinon auch 5,5'-Dimethoxy-6-benzoyloxy-diphenylsäure dargestellt (Schmp. 256°). Ihr Dimethylester schmilzt bei 159°. Die Decarboxylierung wurde nicht vorgenommen.

Versuche.

1,1'-Dithebaol (I). 1 g Acetyl-thebaol wurde in 10 ccm Äthanol gelöst und nach Zusatz von 20 ccm 16.5 proc. Natronlauge zwei Std. gelinde gekocht. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag gesammelt und gut mit Wasser gewaschen. Dann wurde es mit Methanol ausgekocht, um das darin lösliche Thebaol zu entfernen. Der Rückstand wurde schliesslich in Chloroform aufgenommen und zum etwas eingeengten Chloroform viel Äther versetzt. Das 1,1'-Dithebaol kristallisiert dann in schönen, flachen Prismen. Schmp. 296°. Der nicht kristallisierende Teil und die Thebaol-fraktion wurden vereinigt, und wieder mit Alkali wie oben behandelt. Gesamtausbeute 340 mg. d.h. 45 Proc. der Theorie.

Diese Reaktion kann auch mit 10 proc. Natronlauge bei 90°~100°, oder an freiem Thebaol durchgeführt werden. Aber ein langsames Erhitzen (1 Std.) des Acetyl-thebaols mit 50 proc. Kalilauge in offenem Reagenzglas bis auf 180° gab fast ausschliesslich das monomolekulare Thebaol. Also bewirkt ein zu starkes Alkali diese Verknüpfung sehr schlecht.

Sichtbare Grenze der Diazoreaktion nur in 10⁴ Verdünnung. Dieselbe Farbenreaktion gegen konz. Schwefelsäure und darauffolgenden Wasserzusatz wie bei Disinomenol⁽⁵⁾. Gefunden: C, 75.90; H, 4.98. Berechnet für C₃₂H₂₆O₆ (506): C, 75.89; H, 5.14%.

Dimethyl-äther. Dargestellt mit Dimethylsulfat und Alkali in verdünntem Alkohol. Prismen aus Methanol. Schmp. 163°. Ausbeute gut. Gefunden: C, 76.44; H, 5.67; Mol.-Gew. (nach Rast) 549. Berechnet für C₃₄H₃₀O₆ (534): C, 76.40; H, 5.62%.

Diäthyl-äther. Darstellung wie oben, nur mit Diäthylsulfat. Prismen. Schmp. 138°. Gefunden: C, 76.91; H, 5.98. Berechnet für C₃₆H₃₄O₆ (562): C, 76.87; H, 6.05%.

Diacetyl-ester. Dargestellt durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von wenig Natriumacetat und Zinkpulver. Nach Verjagen des Anhydrides wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und aus Methanol umgelöst. Prismen, in Rosetten gesammelt. Schmp. 205°.

(3) Freund, *Ber.*, **38**(1905), 3234.

(4) Vergleiche, Goto und Shishido, dieses Bulletin, **16**(1941), 170.

(5) Dieses Bulletin, **18**(1943), 118.

Gefunden: C, 72.94; H, 5.17. Berechnet für $C_{36}H_{30}O_8$ (590): C, 73.22; H, 5.08%.

Dibenzoyl-ester. Gutes Resultat wird weder mit Benzoylchlorid in Pyridin, noch durch Erhitzen mit dem Anhydrid erzielt. In einer fast quantitativen Ausbeute wurde er erhalten, wenn man 1,1'-Dithebaol in wenig Alkohol verteilte und mit Benzoylchlorid und 33 proc. Natronlauge so lange behandelte bis die alkalische Lösung fast farblos geworden war. Flache Prismen aus Chloroform und Methanol. Schmp. 316°. Gefunden: C, 77.53; H, 4.93. Berechnet für $C_{46}H_{34}O_8$ (714): C, 77.31; H, 4.76%.

Methyl-thebaolchinon. 2.5 g Acetyl-thebaolchinon wurden durch Erwärmen mit 50 ccm 5 proc. Natronlauge auf dem Wasserbad grossenteils hydrolysiert. Dann wurde diese blaue Lösung mit 30 ccm Dimethylsulfat und 30 ccm 33 proc. Natronlauge, wechselseitig zugegeben, methyliert bei 90°–100°. Am Ende verblasste die blaue Farbe stark, und der Kolben wurde mit gelben Kristallen erfüllt. Die letzteren wurden in Chloroform aufgenommen und die Chloroformschicht mit 5 proc. Natronlauge so lange gewaschen bis das Waschwasser ganz farblos geworden war. Beim Abdampfen des Chloroforms bleibt das Methyl-thebaolchinon in gelben Prismen zurück. Aus Eisessig oder Methanol kristallisiert es in langen, gelben Prismen und schmilzt bei 194°. Ausbeute 2.1 g (90% der Theorie). Gefunden: C, 68.22; H, 4.72. Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5$ (298): C, 68.46; H, 4.70%.

Phenazin. Bereitet wie gewöhnlich. Gelbe Prismen aus Eisessig. Schmp. 165°. Tiefblau mit konz. Schwefelsäure und rosa mit konz. Salzsäure. Gefunden: N, 7.87. Berechnet für $C_{23}H_{18}N_2O_3$ (370): N, 7.57%.

5,6,5'-Trimethoxy-diphensäure (II). 1 g Methyl-thebaolchinon wurde in 10 ccm Eisessig heiss gelöst, mit 0.25 g. 28 proc. Perhydrol versetzt und eine Viertel Std. gelinde gekocht. Diese Behandlung wurde noch dreimal wiederholt. Der Eisessig wurde dann mit Wasser verdünnt und in viel Sodalösung eingegossen. Die Lösung wurde vom Unlöslichen⁽⁶⁾ abfiltriert, angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Die Diphensäure kristallisiert schon beim Abdestillieren des Chloroforms. Umkristallisiert aus Methanol, bildet sie flache Prismen, die bei 214° schmelzen. Ausbeute 0.4 g. Gefunden: C, 61.75; H, 4.82. Berechnet für $C_{17}H_{16}O_7$ (332): C, 61.45; H, 4.82%.

Dimethylester. Dargestellt mit Diazomethan. Rhombische Tafeln aus Methanol. Schmp. 93°. Gefunden: C, 63.03; H, 5.56. Berechnet für $C_{19}H_{20}O_7$ (360): C, 63.33; H, 5.56%.

5,5'-Dimethoxy-6-benzoyloxy-diphensäure. Das hierzu nötige Benzoylthebaol wurde durch Benzoylieren von Thebaol in der Weise dargestellt, wie beim Dibenzoyl-1,1'-dithebaol angegeben wurde. Es schmilzt

(6) Dieser soda-unlösliche Teil ist völlig verschieden vom unveränderten Chinon und ist auch beim Oxydieren von Benzoyl-sinomenol-chinon und Benzoyl-thebaolchinon beobachtet worden. Wir hoffen demnächst darüber berichten zu können.

bei 160° und dessen Chinon bei 216°, wie in der Literatur⁽⁷⁾. Das Oxydieren und Isolieren geschah ganz analog wie bei der Trimethoxy-diphen-säure. Rhombische Tafeln aus Methanol. Schmp. 236°. Ausbeute 210 mg aus 500 mg Chinon. Gefunden: C, 65.22; H, 4.39. Berechnet für $C_{23}H_{18}O_8$ (422): C, 65.40; H, 4.27.

Dimethyl-ester. Bereitet mit Diazomethan. Rhombische, kurze Prismen aus Methanol. Schmp. 159°. Gefunden: C, 66.93; H, 4.90. Berechnet für $C_{25}H_{22}O_8$ (450): C, 66.67; H, 4.89%.

Kitasato Institut, Tokio.

(7) Pschorr und Haas, *Ber.*, **39**(1906), 16.

Synthesis of Tertiary Butyl Alcohol by the Hydration of Isobutylene. III. Separation of Tertiary Butyl Alcohol by the Extraction with Solvents.⁽¹⁾

By Masaharu KATUNO.

(Received January 19, 1943.)

As another method of separation of *tert*-butanol from the absorption product of isobutylene with aqueous solution of sulphuric acid, without neutralising acid with alkali, the extraction with solvents has been investigated. There is already a patent on such a process⁽²⁾.

According to the results of the present investigation, ethyl ether is the most suitable solvent, and it is necessary to dilute the absorption product of isobutylene with 67% sulphuric acid with water before extraction in order to make *tert*-butanol readily extractable. It is remarkable that all isobutylene absorbed can be extracted as *tert*-butanol from the acidic solution, which probably suggests that the hydrolysis of *tert*-C₄H₉OSO₃H is rapid and reversible, and is establishing an equilibrium state.⁽⁴⁾ This fact is different from the case of secondary olefines, such as normal butylenes, where the secondary alcohols formed remain unextracted as stable ester, *sec*-C₄H₉OSO₃H, in a considerable amount⁽³⁾.

3.1. Experimental Apparatus and Procedure. I. *Absorption of Isobutylene with Sulphuric Acid.* The procedure is almost the same as that of the previous report, except that in most cases about 100–110 g. of

(1) This paper is the 8th report on the hydration of olefine into alcohols. Previous Paper: this Bulletin, **18**(1943), 211.

(2) H. A. Guinot, *U.S.P.*, 2, 139, 953; *Chem. Abst.*, **33**(1939), 2146; Japanese patent, 140, 718 (1941).

(3) B. T. Brooks, *Ind. Eng. Chem.*, **27**(1935), 286.

(4) The previous and the next report.

Table 3-1. The Extraction of *tert*-Butanol with Solvents.

Exptl. No.	Absorption of Isobutylene (143 g. of 67% sulphuric acid)				Dilution of the Absorption Product		Conditions	Extraction			References
	Temp. (°C.)	Time (hrs.)	Amount absorbed		Vol. of water added (c.c.)	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{RH}_2\text{O}$ (Weight ratio)		<i>t</i> -C ₄ H ₉ OH remained unex- tracted (g.)	Theor. yield of <i>t</i> -C ₄ H ₉ OH calcd. (g.)	%age of extrac- tion (%)	
DB 304	14~19	4 ⁴⁵ / ₆₀ + 2 ⁵⁰ / ₆₀	101.5	(1.81)	32.5 (1.8 mol.)	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 33:67$	5 times with 100 c.c. C ₆ H ₆	(104~ 118)	134	(16~ 30)	Initial 26g. dis- tilled at lower temp. con- taining C ₆ H ₆
DB 305	14~19	7.0 + 2 ⁴⁵ / ₆₀	103.0	(1.84)	223	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 29:71$	„	35.3	136	74.0	
DB 306	14~19	5 ³⁰ / ₆₀ + 6 ⁵⁵ / ₆₀	102.0	(1.82)	223	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 29:71$	5 times with 100 c.c. <i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	73.2	135	45.8	
DB 317	16~18	4 ⁴⁵ / ₆₀ + 2 ⁵ / ₆₀	102.0	(1.82)	223	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 29:71$	5 times with 100 c.c. (C ₂ H ₅) ₂ O	12.4	135	90.8	The initial 200 c.c. solvent mixed hemo- genously with acid layer in winter
DB 307	14~18	6 ⁵ / ₆₀ + 2 ⁴⁰ / ₆₀	102.5	(1.83)	223	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 29:71$	10 times with 100 c.c. (C ₂ H ₅) ₂ O	≐ 0	135.5	≐ 100	„ „ „
DB 343	14~17	7 ²⁰ / ₆₀ + 3 ⁰ / ₆₀	101.5	(1.81)	190	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 32:68$	5 times with 100 c.c. (C ₂ H ₅) ₂ O	22.9	134	82.9	„ „ „
DB 359	20~21	2 ⁴⁵ / ₆₀	6.5	(0.12)	(Absorbed with 167 g. (0.5 mol. H ₂ SO ₄) of 29% sulphuric acid + 3.0 g. Ag ₂ SO ₄)						
DB 360	21~22	7 ⁵ / ₆₀	24.8	(0.44)	(Absorbed with 125 g. (0.5 mol. H ₂ SO ₄) of 38% sulphuric acid + 3.0 g. Ag ₂ SO ₄)						
DB 371	17~24	5 ⁴⁰ / ₆₀	22.0	(0.39)	(Absorbed with 125 g. (0.5 mol. H ₂ SO ₄) of 38% sulphuric acid + 3.0 g. Ag ₂ SO ₄)						
		8 ¹⁰ / ₆₀	44.3	(0.79)							
		7 ¹⁰ / ₆₀	60.3	(1.08)							
		7 ⁵ / ₆₀	71.8	(1.28)							
		7 ⁵ / ₆₀	80.8	(1.44)							
		7 ³⁵ / ₆₀	81.1	(1.45)							

M. Katano.

[Vol. 18, No. 6.

isobutylene was absorbed with 143 g. of 67% sulphuric acid (about 1 mol. of H_2SO_4), below 20°C . with little polymerisation⁽⁵⁾.

2. *Extraction with Solvents.* The extraction of the absorption product with 67% acid with solvents, such as benzene, is not effective, and ethyl ether mixes homogeneously with the acid layer. By the dilution of the acid to the dilution concentration of $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=30:70$ (by wt.) (=29:70 (by wt.) in detail), *tert*-butanol becomes readily extractable in most cases. Since 1 mol water combines with 1 mol isobutylene, the corresponding amount of water should be added in excess on dilution. The amount of water to be added for the dilution of the absorption product with 143 g. of 67% sulphuric acid to the dilution concentration $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=30:70$ (by wt.), was calculated by the following formula:

Amount of water (c.c.) = $(100 \times \frac{70}{30} - 43) + (\text{Absorbed amount of isobutylene}) \times \frac{18}{56} = 190 + (\text{Absorbed amount of isobutylene}) \times 0.321$. The dilution was carried out with vigorous stirring below 20°C . The product was then extracted with solvents using a separatory funnel 5 times, in most cases, with each 100 c.c. solvent. In case of ethyl ether, the first one portion of 100 c.c. (in summer) or the first two portions (in winter) of ether mix with the acid layer. However, it separates into two layers by the addition of the next portion of solvent. The extracts were stored after neutralisation of the acid with excess alkali.

3. *The Separation of tert-Butanol remaining unextracted.* In order to know the amount of *tert*-butanol extracted, the amount of *tert*-butanol remaining unextracted in the acid phase was determined. Since it has been observed that the isobutylene absorbed can be recovered almost completely as *tert*-butanol by making the solution strongly alkaline and by distillation⁽⁶⁾, the amount of *tert*-butanol extracted can be known readily from the difference between *tert*-butanol remaining and the theoretical amount corresponding to isobutylene absorbed.

The acid layer after extraction was diluted with water, if necessary, (DB 304), to $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=30:70$ (by wt.) with stirring below 20°C . It was then treated with concentrated sodium hydroxide solution with vigorous stirring till it showed strongly alkaline, using phenolphthalein as indicator. The product was then distilled with 30 cm. Widmer column to obtain a distillation curve against the weight of distillate, collecting the distillate in a vessel placed on a rough balance⁽⁷⁾. *tert*-Butanol was distilled as the aqueous azeotropic mixture (b.p.= 79.9°C ; $\text{H}_2\text{O}:11.76\%$)⁽⁸⁾, and then the boiling point rapidly rose to that of water. In case of ether extraction a small amount of ether was distilled before *tert*-butanol-water azeotropic mixture. The boundary of two fractions in the distillation curve was defined at the point where the curve cuts the middle tempera-

(5) cf. M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **44**(1941), 392B; **45**(1942), 102B, 181E.

(6) M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind.*, **44**(1941), 392B.

(7) cf. M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **45**(1942), 102B; **41**(1938), 75B.

(8) H. S. Davis and W. J. Murray, *Ind. Eng. Chem.*, **18**(1926), 844.

ture of two fractions⁽⁹⁾. From the amount of *tert*-butanol-water azeotropic mixture the amount of *tert*-butanol was calculated, assuming that 88.24% of *tert*-butanol was contained⁽⁸⁾.

The difference from theoretical amount of *tert*-butanol corresponding to isobutylene absorbed was regarded as the amount of *tert*-butanol extracted, and the percentage of extraction against the theoretical amount of *tert*-butanol was calculated.

4. *Preliminary Experiments on the Extraction with various Solvents.* Since it is very troublesome to test various solvents by the absorption of isobutylene with sulphuric acid with subsequent dilution and extraction, preliminary experiments were made to know roughly the ability of various solvents for the extraction of *tert*-butanol. In the present preliminary investigation, isopropyl alcohol, which is known to have physical properties resembling those of *tert*-butanol⁽¹⁰⁾, was extracted from aqueous solution, as the model experiment for the extraction of *tert*-butanol from aqueous sulphuric acid solution.

5.0 c.c. of isopropyl alcohol ($d_4^{20}=0.7878$; purity 99.0%) and 5.0 c.c. of water were measured in 20–30 c.c. messcylinders with glass stoppers. 5.0 c.c. of various solvents, which were purified by redistillation etc., were added, shaken vigorously and kept on standing at room temperature. The volumes of solvent and water layer were then read at the concave or convex of the meniscus. The results are shown in Table 3.2.

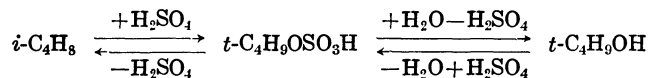
The abilities of the solvents to extract isopropyl alcohol from aqueous layer were roughly compared by the increase of the volume of the solvent layers. The saturated hydrocarbons have little extraction abilities, although unsaturated and aromatic hydrocarbons have larger abilities. Ethers have high ability and especially ethyl ether has the highest ability of extraction. In ethers and aromatic hydrocarbons, the ability of extraction decreases with the larger alkyl radical or with the increase of the number of alkyl radicals. For instance, diisooamyl ether has less ability than ethyl ether, and xylene than benzene. Halogenated hydrocarbons, such as CCl_4 , C_2HCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ and $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ have also abilities of extraction. Cyclohexanol, cyclohexanone and furfural mixed homogeneously in the solution.

3.2. Experimental Results. The results are shown in Table 3.1. Although various solvents, which seem to be effective, have been found in the preliminary experiments described above, only benzene, *o*-dichlorobenzene and ethyl ether have been tested in the present investigation, and ethyl ether has been found to be the most effective solvent.

In most experiments, about 100–110 g. of isobutylene was absorbed with 143 g. of 67% sulphuric acid (about 1 mol. of H_2SO_4) below 20°C. with little polymerisation. The absorption product, which is composed of the following equilibrium mixture⁽⁶⁾, has already the strong smell of

(9) S. Young, *Distillation Principles and Processes*, (1922), 170.

(10) H. S. Davis and W. J. Murray, *Ind. Eng. Chem.*, **18**(1926), 844.



tert-butanol. However, the extraction with benzene (5 times with each 100 c.c. solvent) was not effective (DB 304; 16–30% extracted), the majority of *tert*-butanol remaining unextracted. A small amount of benzene dissolved in the acid layer, and distilled at slightly lower temperature than that of *tert*-butanol water azeotropic mixture, which made the determination of *tert*-butanol obscure. Ethyl ether mixes completely with 67% sulphuric acid and cannot be used without dilution of the acid.

Table 3-2. The Comparison of the Extraction Abilities of various Solvents against aqueous Solution of *i*-C₃H₇OH.

Solvents	B. P. (°C. uncorr.)	Solvent 5.0 c.c. + Water 5.0 c.c. + <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH 5.0 c.c. (30°C.)			References
		Aqueous layer (c.c.)	Solvent layer (c.c.)	Increase in the solvent layer (c.c.)	
Cyclohexane	80.3- 80.5	9.0	5.8	0.8	Large menisc
Decaline ⁽¹⁾	185 -191	9.5	5.3	0.3	
Cyclohexene	82.0- 82.3	7.7	7.1	2.1	
Benzene ⁽²⁾	m.p. 5.1°C.	6.6	8.2	3.2	
Xylene	135.0-137.5	8.3	6.6	1.6	
CCl ₄	76.3- 76.5	6.7	8.2	3.2	The solvent layer is lower ,,
Trichlorethylene ...	86.0- 87.0	6.5	8.4	3.4	
C ₆ H ₅ Cl	129.7-130.3	6.8	8.0	3.0	
<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂ ⁽³⁾	175.0-175.5	8.5	6.3	1.3	
Cyclohexanol	158.0-159.0	mixes homogenously			
Cyclohexanone	153.0-155.0	mixes homogenously			
Ethyl ether ⁽⁴⁾	—	4.4	10.2	5.2	
Diisopropyl ether ..	67.0- 68.0	5.9	8.7	3.7	
Diisoamyl ether ...	167.0-169.0	8.2	6.6	1.6	
Anisol	151.0-153.0	7.4	7.5	2.5	
Nitrobenzene	205.5-206.5	8.8	6.1	1.1	Solvent layer is lower
Furfural	Redistd. under reduced press.	Mixes homogeneously			

(1) Purified after washing with sulphuric acid.

(2) Commercial pure product was recrystallised 3 times.

(3) Commercial product was redistilled and para-isomer was separated by ice-cooling.

(4) Commercial pure product; other solvents were purified by redistillation.

The dilution of the absorption product with water makes *tert*-butanol readily extractable. In most cases the acid was diluted to the dilution concentration of about $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=30:70$ or $=29:71$ (by wt.) in detail as described in the experimental details.

By the extraction of the diluted product with benzene (5 times with 100 c.c. benzene; DB 305), 74% of *tert*-butanol was extracted. The dissolution of benzene in the acid phase was negligibly small.

46% of *tert*-butanol was extracted with *o*-dichlorobenzene in the same condition (5 times with 100 c.c. solvent; DB 306). This result is, however, lower than that of benzene, and is parallel with the results of the preliminary experiments. *o*-Dichlorobenzene has a markedly higher boiling point than that of *tert*-butanol.

The extraction with ethyl ether is the most effective, and about 91% of *tert*-butanol was extracted by the 5 times extraction with each 100 c.c. solvent (DB 317), and all *tert*-butanol was extracted by 10 times extraction (DB 307). The increase in the dilution concentration of acid of about 32% (DB 343) decreases the extraction of *tert*-butanol to about 83% by 5 times extraction (cf. DB 317).

In the extraction with ether from diluted acid, the first one portion (in summer) or the first two portions (in winter) of 100 c.c. ether mixes homogeneously with acid layer, however, by the addition of the next portion of 100 c.c. solvent, the mixture separates into two layers. A small amount of ethyl ether dissolves in the acid phase, which, however, can be readily fractionated from *tert*-butanol-water azeotropic mixture owing to its large difference in boiling points.

Some Attempts for the Absorption of Isobutylene with Dilute Sulphuric Acid. Some attempts were made for the absorption of isobutylene with dilute sulphuric acid and for the extraction of *tert*-butanol without dilution, in order to repeat the absorption with the same acid. Since the rate of absorption of isobutylene with dilute acid was slow⁽⁶⁾, Ag_2SO_4 was saturated in the acid phase in order to accelerate the absorption⁽¹¹⁾. The results are shown in Table 3.1 (DB 359, DB 360, DB 371). The absorption was very slow with 29% sulphuric acid saturated with Ag_2SO_4 (DB 359). It is also very slow with 38% sulphuric acid saturated with Ag_2SO_4 (DB 360), although slightly more rapid than the case of 29% acid. By repeating the absorption with 38% sulphuric acid, about 81 g. (1.45 mol.) of isobutylene was absorbed approaching to saturation.

3.3. Summary.

1. As another method of the separation of *tert*-butanol from the absorption product of isobutylene with sulphuric acid, without neutralisation of the acid with alkali, the extraction of *tert*-butanol with solvents has been investigated. It is necessary to dilute the acid after absorption

(11) cf. W. E. Eberz, H. J. Welge and H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**(1937), 45; S. Winstein and H. J. Lucas; *ibid.*, **60**(1938), 836; V. N. Morris, *ibid.*, **51**(1929), 1460, etc.

of isobutylene before extraction. Ethyl ether has been found to be the most suitable solvent for the extraction.

2. *tert*-Butanol can be extracted almost completely from the acid phase, different from the case of secondary olefines.

3. The absorption of isobutylene with dilute sulphuric acid, in order to extract *tert*-butanol without dilution, has been found very slow even when the acid phase is saturated with Ag_2SO_4 .

The author wishes to express his thanks to Mr. Yosisada Ban, and Mr. Mataka Kurokawa for their guidance, and to Mr. S. Nagaoka, and Mr. Oonogi for their assistance in experiments.

*Imperial Fuel Research Institute,
Kawaguti, Saitama Prefecture.*

On the Nature of Foam. VIII. Foam Phenomena of the System Saponin—*i*-Amyl Alcohol—Water.

By Siro MITUI and Tunetaka SASAKI.

(Received May 1, 1943.)

The problems of foam are frequently taken up from the practical stand point, chiefly concerning the determination of the condition of foam formation or destruction. Foam phenomena can also be treated with theoretical interests either because of their being used as a means for observing surface properties of a solution in which they are produced, or of many valuable suggestions obtained by seeking for analogies among foam and other types of dispersion systems, viz., suspension and emulsion.

Now, let us briefly describe the studies on these lines. Ramsden⁽¹⁾ observed that bubbles of a mixed aqueous solution containing two solutes sometimes behave just like those of solutions containing either one of the two components, and this he explained by the selective adsorption at the surface of bubble film. Thus, he concluded in the case of mixed aqueous solutions of two solutes, for example, bile salt-saponin, saponin-egg albumin, and egg albumin-carmin, that the former solutes are adsorbed at the surface of solution with the exclusion of the latter. Similar observations were made by Bartsch.⁽²⁾ Foam of aqueous *i*-amyl alcohol solution is stabilized by the addition of relatively large amounts of glycol or glycerin, but very small amount are sufficient in the case of the addition of saponin, albumin, or gelatin. The former solutes are relatively weakly adsorbed than the latter, and their effects on foam stabilization do not become appreciable unless by the addition of large amounts. The same observation was made upon *i*-amyl alcohol-ethyl alcohol-water system. Bartsch,⁽²⁾ by a number of suggestive experiments, further showed analogies between foam and lyosol as the dispersion systems. According to his idea there are two type of foam, lyophilic and lyophobic, just as in the case of lyosol. The former is produced by shaking a lyophilic colloidal solution such as an aqueous solution of saponin or soap, while the latter is the foam, for instance, of an aqueous solution of surface active substances such as fatty acids or alcohols. Various resemblances in behaviours between foam and sol were indicated experimentally, mainly concerning the stability of the systems. Ostwald⁽³⁾ measured the life of bubble produced in a mixed aqueous solution of dye and ethyl alcohol, and concluded that the change in degree of dispersion of the solute affects the life of bubble. Rehbinder⁽⁴⁾ found the relation between the rigidity of foam film and the type of bubble life concentration curve. In the case of less rigid film, the curve shows sharp maximum

(1) Ramsden, *Z. physik. Chem.*, **47**(1904), 336.

(2) Bartsch, *Kolloid-Z.*, **20**(1925), 1.

(3) Ostwald and Quast, *Kolloid-Z.*, **48**(1929), 156.

(4) Rehbinder and Wenström, *Kolloid-Z.*, **53**(1930), 145.

in life at a certain concentration and decreases to zero at higher or lower concentration of the solute, while, as the bubble film becomes more rigid, the limiting life at concentrated solution grows up from zero to a finite and larger value and the maximum of the curve becomes less marked, and finally disappears.

As for the properties characterizing foam, we can cite its rigidity,⁽⁵⁾ compressibility⁽⁶⁾, liquid or gas contents⁽⁷⁾, and degree of dispersion⁽⁶⁾, of which however detailed studies are not available. One of the present authors also made experiments on foam formation of saponin—ethyl alcohol—water system, and attempted some explanations from the same point of view⁽⁸⁾. To secure more precise informations, foam phenomena of saponin—*i*-amyl alcohol—water system (SAW-system) were studied, and the results were reported in the present paper.

Experiment. We measured the height and life of foam produced in an aqueous solution of SAW-system, where the concentration of saponin was kept constant to 0.0092 g. per litre, while that of *i*-amyl alcohol varied from zero to saturation. Foam is produced by a kind of shaking machine reported in the preceding paper⁽⁸⁾ and in such a manner as described in the following; 10 c.c. of the solution for measurement is introduced in a well stoppered test tube (1.5 cm. in diameter and 15 cm. in length) and is shaken 50 times for 10 minutes with an amplitude of 12 cm. Height of foam (H), immediately after the stop of shaking, and its life (L), the time required for perfect disintegration of foam, are recorded, from which H —conc. and L —conc. curves are obtained. The results were shown in Table 1, Figs. 1 and 2. We further calculated the reciprocal number of coagulation velocity ($1/V$), namely the stability (S), of foam as a dispersion system.

$$S = \frac{1}{V} = \frac{L}{H}$$

The values were shown in the 5th column of Table 1, and S —conc. curve was depicted in Fig. 3.

The values of L , H , S , for binary mixture of *i*-amyl alcohol and water (AW-system) were measured at the same time for reference, and were also shown in Figs. 1, 2 and 3.

Discussion. (1) First of all, we notice in these figures the pronounced increase in values of S and L at very dilute solution of SAW-system; that is, these begin to increase already at the concentration of $10^{-4.5}$ – 10^{-5} mol. per liter (called C_0 concentration for convenience) and amount to very large value at the concentration of about $10^{-3.5}$ mol. per litre of *i*-amyl alcohol. These phenomena are striking, as one thousandths or one ten thousandths of *i*-amyl alcohol concentration is sufficient for remarkable foam formation compared with the case of AW-system which, owing to the absence of minute quantities of saponin, possesses a corresponding C_0 -value of about $10^{-1.2}$ mol. per litre.

(5) Derjaguin and Obuchov, *Kolloid-Z.*, **63**(1934), 243.

(6) Derjaguin, *Kolloid-Z.*, **64**(1933), 1.

(7) Siehr, *Kolloid-Z.*, **77**(1936), 27.

(8) Sasaki, this Bulletin, **15**(1940), 449.

Table 1.

Conc. of Saponin (g./l.)	Conc. of <i>i</i> -Amyl Alc. (mol./l.)	H (cm.)	L (sec.)	S (L/H)
0	0	0	0	—
0	3.217×10^{-5}	0	0	—
0	1.082×10^{-4}	0.4	1	2.5
0	3.637×10^{-8}	1.3	5	3.84
0	1.223×10^{-3}	1.6	11	1.84
0	1.383×10^{-2}	2.6	19	7.31
0	4.649×10^{-2}	2.7	63	23
0	9.298×10^{-2}	2.8	426	152
0	1.444×10^{-1}	2.4	780	325
0	1.563×10^{-1}	1.9	>900	>473
0	1.701×10^{-1}	1.9	>900	>473
0	1.796×10^{-1}	1.3	>900	>473
0	2.148×10^{-1}	0.7	625	>473
0	2.391×10^{-1}	0	0	—
0	3.202×10^{-1} *	0	0	—
0.0092	0	0.7	ca 62	88.6
0.0092	2.225×10^{-8}	1.0	64	64.0
0.0092	7.483×10^{-8}	0.8	45	56.3
0.0092	2.516×10^{-7}	0.9	41	45.5
0.0092	8.461×10^{-7}	0.7	32	45.7
0.0092	2.845×10^{-6}	0.7	58	82.8
0.0092	9.566×10^{-6}	0.7	68	97.1
0.0092	3.217×10^{-5}	0.9	160	155
0.0092	1.082×10^{-4}	1.6	433	>155
0.0092	3.637×10^{-4}	2.5	>600	>155
0.0092	1.223×10^{-3}	3.1	>600	>155
0.0092	4.112×10^{-3}	3.4	>600	>155
0.0092	1.383×10^{-2}	3.9	>600	>155
0.0092	4.649×10^{-2}	3.5	>600	>155
0.0092	8.941×10^{-2}	3.2	>600	>155
0.0092	1.438×10^{-1}	2.4	>600	>155
0.0092	1.563×10^{-1}	2.4	>600	>155
0.0092	1.622×10^{-1}	2.0	45 min.	>155
0.0092	1.923×10^{-1}	0.8	>600	>155
0.0092	2.090×10^{-1}	0.6	27 min.	>155
0.0092	2.393×10^{-1}	0	0	—
0.0092	3.202×10^{-1} *	0	0	—

* Indicates saturate solution.

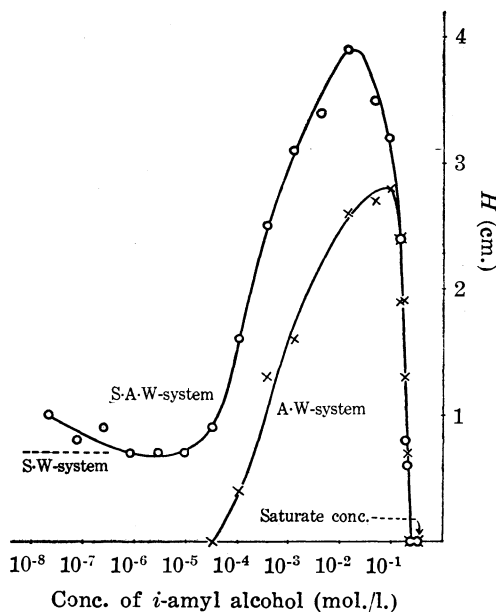


Fig. 1.

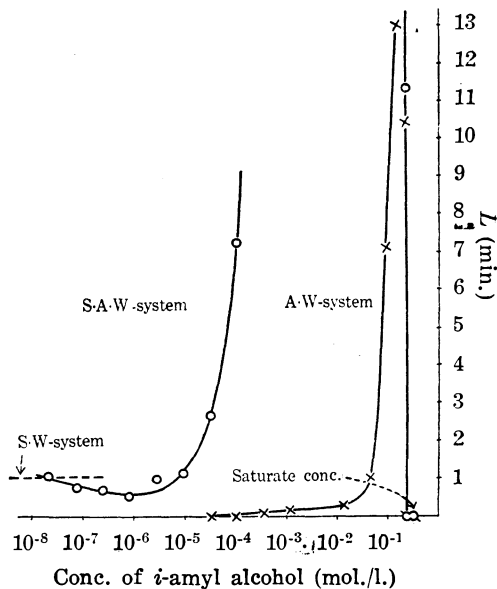


Fig. 2.

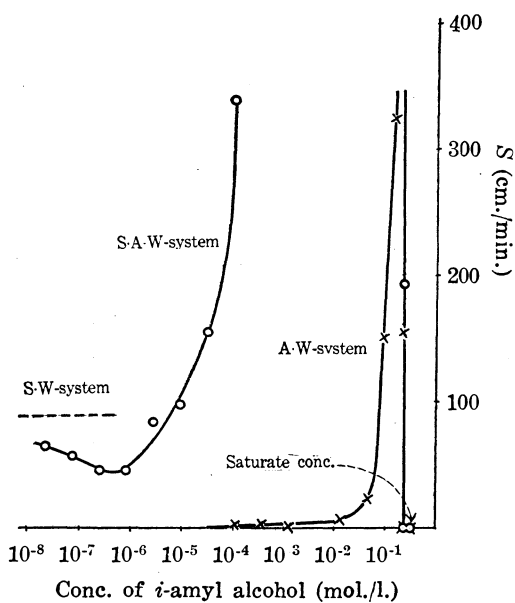


Fig. 3.

When we further compare C_0 -value of SAW-system with that of saponin—ethyl alcohol—water system, both of the same saponin concentration (about $10^{-2.8}$ mol. per litre), we recognize that a rule similar to Traube's also holds for C_0 -value.

As for the explanation of the increase in amounts of foam formation near the concentration of C_0 , we take account of the foam stabilizing action of saponin and the foam producing action of *i*-amyl alcohol, as considered from the relative magnitudes of H to L of SW- and AW-system respectively. In SAW-system near C_0 , these two properties affect each other and favour the condition of good foam formation as mentioned in the former report⁽⁸⁾. According to this idea, *i*-amyl alcohol here acts as a dispersing agent.

It is interesting to compare the action of alcohols on systems of various types of dispersion. In oil—water emulsions, the addition of alcohol—called sometimes an introfier⁽⁹⁾—reduces interfacial tension resulting high dispersion, while in suspensions, namely solid in liquid system, alcohol causes dehydration and coagulation rendering the system unstable. Foam system resembles emulsion rather than suspension from such a point of view. This can be understood when we compare the rigidity or hardness of the interfacial films and the special conditions, coming therefrom, in these three systems of different dispersion types. In the case of suspension the effect of alcohol is mainly confined to its influence upon the stability of the dispersion system already formed, while in the case of emulsion and foam where the interfaces are easily deformable, it frequently happens that we must in addition take account of the effect of alcohol on the degree of dispersion during the formation of the system.

Concerning the stabilizing action, saponin behaves similarly in all three systems of different dispersion types. It is evident in Fig. 3, that in the region of optimum concentration, stability of SAW-system is far larger than expected from the sum of the stability of each component. This is perhaps due to the specific properties of mixed adsorption film described later.

(2) When we examine L —conc. or H —conc. curve of SAW-system for wide range of *i*-amyl alcohol concentration, it may be easily noticed that at the dilute concentration, these curves run closely to those of SW-system, while near the saturation concentration, curves coincide with those of AW-system. In the region of intermediate concentration, the curves neither belong to SW- nor AW-system, and the foam formation is proper to the ternary system itself.

Being regarded as one of the measures of surface properties, the foam phenomena as well as the surface tension tell us the behaviour of liquid surface or frequently more sensitively. It is apparent from Figs. 1, 2, and 3 that the properties of SAW-system below C_0 -concentration are characteristic of saponin solute as far as the foam phenomena are concerned. The surface of the solution behaves as if it is a simple solution—here the liquid surface is considered separately as a kind of solution phase—although the bulk phase contains two solutes. Surface activity of *i*-amyl alcohol grows effective at concentrations exceeding C_0 which at least indicates the formation of a mixed adsorption layer consisting of saponin and *i*-amyl alcohol. In the latter case, therefore, both the surface and bulk are mixed solutions. In SAW-system of very high *i*-amyl alcohol

(9) Holms, "Laboratory Manual of Colloid Chemistry," 3rd Ed., 167, New York (1932).

concentration, the foam properties solely coincide with that of AW-system, probably as the result of saturation of adsorption layer with *i*-amyl alcohol, with the exclusion of saponin. In this region, the foam formation of the system decreases to zero shortly before the saturation of *i*-amyl alcohol as it is so with AW-system. *i*-Amyl alcohol often acts as an antifoam under these conditions.

In the above discussion, we attempted to make use of the foam phenomena for the detection of the behaviour of liquid surface, which of course merely suggests one of the possible interpretations of the phenomena observed. These ideas, for instance, were adopted by Ramsden⁽¹⁾ as has been described and also, more recently, by Dunken, Fredenhangen and Wolf⁽¹⁰⁾ who made experiments on the interfacial tension between mercury and *i*-amyl alcohol from the same point of view. The latter authors as well as Ostwald⁽³⁾ further sought in the bulk of solution for the explanation for changes in surface properties, and pointed out as a factor the alteration in degree of dispersion of the solute. We did not refer so far in the present experiment, but a few properties related to surface and bulk of the solution were measured for further references.

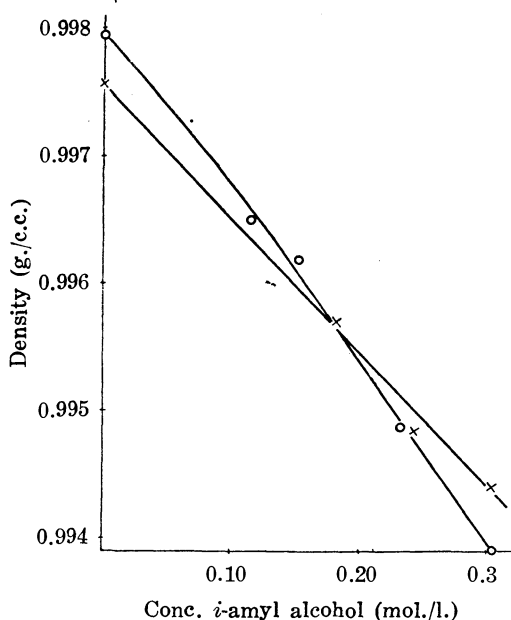


Fig. 4.

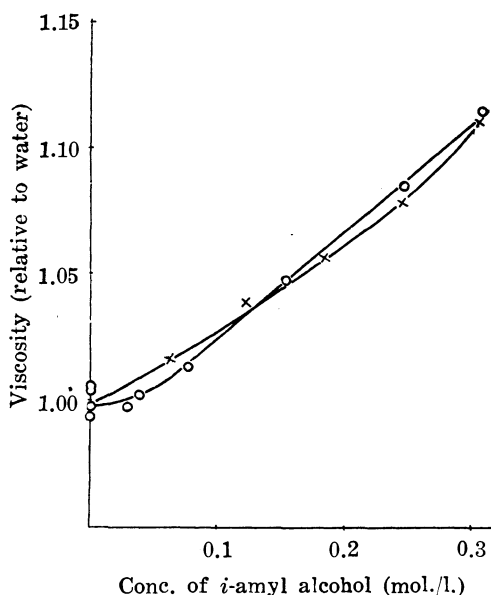


Fig. 5.

Figs. 4 and 5 represent density— and viscosity— *i*-amyl alcohol concentration curves of SAW-system (○) and AW-system (×) respectively. It is indicated in Fig. 5 that there are no differences perceptible in magnitude of viscosity coefficients between aqueous *i*-amyl alcohol solutions with and without saponin. In Fig. 4, on the other hand, we notice that the addition of saponin causes a marked increase in density of dilute

(10) Dunken, Fredenhangen and Wolf, *Kolloid-Z.*, **95**(1941), 186.

aqueous *i*-amyl alcohol, but the effect becomes less pronounced with increasing concentration and finally saponin decreases the density of the system in the region of sufficiently concentrated *i*-amyl alcohol solution (more than 0.18 mol. per liter). The value of the initial increase in density is far more than the calculated under the assumption of volumes additive for solute and solvent. These increase and subsequent decrease in density may perhaps be explained by a remarkable degree of solvation of saponin and its gradual change. The concentration of 0.18 mol. per litre may also be understood in connection with the strength of solvation. The details, however, are not yet certain.

Further it must be added that both viscosity and density change smoothly with *i*-amyl alcohol concentration, in which we cannot find any explanation sufficient to account for the peculiar nature in foam of SAW-system observed near C_0 -point.

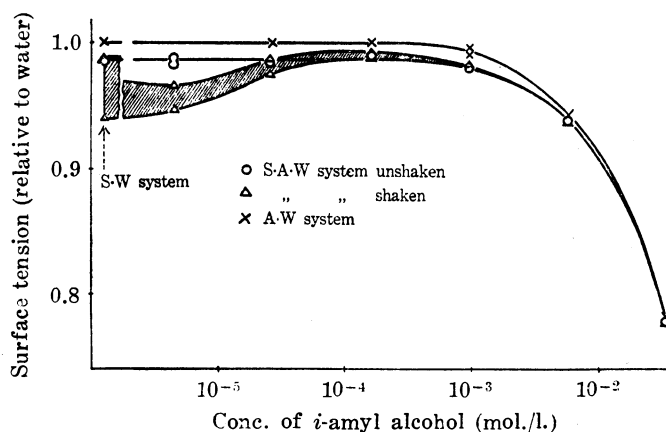


Fig. 6.

Fig. 6 indicates surface tension—*i*-amyl alcohol concentration curves of SAW- and AW- systems (circlet and cross marks respectively). Here we can also neither make distinction between the system with and without saponin, nor find any explanation for the above mentioned peculiarity in foam phenomena. More precise measurement on surface tension, mainly in dilute *i*-amyl alcohol concentration, however, revealed the following interesting but complicated phenomena.

Surface tension of SAW-system often shows change with time. The tension gradually increases with the age of fresh surface and finally reaches to a limiting constant value. The effect is usually more remarkable when we shake a solution shortly before the measurement. These circumstances were also recorded in Fig. 6, in which circlet and cross represent unshaken systems (mentioned above) and triangle, shaken ones. In latter systems, minimum surface tension values of relatively fresh surface and nearly maximum tension often attained after about ten or twenty minutes were recorded for each concentration of *i*-amyl alcohol. Hatching indicates the aging effect. Observed amounts of change in surface tension fluctuate considerably even for one and the same concentration, but as a whole, we can see in the figure that the

effect is most remarkable for the system without *i*-amyl alcohol, then it gradually diminishes with increasing concentration and finally disappears at sufficiently high concentration of the alcohol. These phenomena together with the fact that the surface tension of an aqueous *i*-amyl alcohol shows no effect of aging, again as in the case of foam properties, led us to the conclusion that the surface layer of SAW-system changes from simple solution of saponin, through mixed solution of saponin and *i*-amyl alcohol, again to simple solution of *i*-amyl alcohol with increasing concentration of the alcohol. The transition of these surface properties occurs in the region of alcohol concentration of from 10^{-5} to 10^{-2} mol. per litre, which roughly coincides with the case of foam properties.

In connection with surface aging of solutions one question at least is still left unanswered, viz., what is the cause of the phenomena of aging. Such a problem or more generally the questions of surface aging of colloidal solutions have been treated by a number of workers⁽¹¹⁾ and the present authors also have intention to continue their investigations on these lines. Here, we merely point out that such aging phenomena often appear in SAW-system immediately after shaking, while they disappear when we prepare the system without shaking. We need further investigations.

Regarding the foam phenomena as a measure of surface properties, we can trace the behaviour of liquid surface by the observation of the change in magnitude of foam formation as mentioned above. As for the mechanism of foam formation, on the other hand, it is another problem. In SAW-system near C_0 the degree of foam formation as has been described, enormously increases without any measurable changes or singularities in surface tension, density and viscosity of the system. Thus at least we failed to seek for a simple explanation. These are sufficient to suggest the existence of some other factors or ideas which must be introduced to explain the mechanism of foam formation. In the previous and present reports, we adopted the conception of foam producing power and foam stability,⁽⁸⁾ but they are rather conventional ones which require further explanations based on more fundamental physico-chemical properties well defined.

The expense for the experiments has been defrayed from the grants of Japan Society for the promotion of Scientific Research as well as from that of the Scientific Research Expenditure of the Department of Education to which the authors' thanks are due.

*Chemical Institute, Faculty of Science,
Imperial University of Kyūsyū.*

(11) du Noüy, "Surface equilibria of colloids," New York (1926); Doss, *Kolloid-Z.*, **87**(1939), 272; Boutaric and Berthier, *Bull. Soc. Chim. France*, **6**(1939), 804; Hauser and Swearingen, *J. Phys. Chem.*, **45**(1941), 644; Alexander, *Trans. Faraday Soc.*, **37**(1941), 15; Mc Bain and others, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**(1940), 1319; **63**(1941), 1422; Harkins and Nutting, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**(1940), 1496; Nutting and Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**(1941), 84.

Synthesis of Tertiary Butyl Alcohol by the Hydration of Isobutylene. IV. Some Attempts for the Confirmation of the Formation of Tertiary Butyl Sulphates, and Discussions on the Reaction Mechanism.

By Masaharu KATUNO.

(Received January 19, 1943.)

4.1. Some Attempts for the Confirmation of the Formation of $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OSO}_3\text{H}$.

Although the formation of $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OSO}_3\text{H}$ has been assumed as an intermediate product in the hydration and polymerisation of isobutylene with sulphuric acid⁽²⁾, no indication has been observed of its formation in the previous report⁽³⁾. In case of the hydration of secondary olefines, such as propylene and *n*-butylene, the formations of $\text{sec-ROSO}_3\text{H}$ and $(\text{sec-R})_2\text{SO}_4$ were distinctly confirmed⁽⁴⁾, and $\text{sec-ROSO}_3\text{H}$ became very stable by conversion into sodium salt or sec-ROSO_3^- ion. In the present investigation some experiments were made for the purpose of the confirming $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OSO}_3\text{H}$ as sodium and barium salts, but no indication of the ester formation was observed.

Since there is the possibility of the decomposition of $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OSO}_3\text{Na}$ into *tert*-butanol in the course of the distillation of the alkaline solution, obtained by the neutralization of the absorption product of isobutylene with sulphuric acid, the solution has been extracted at room temperature to remove the free *tert*-butanol completely, and the remaining solution has then been distilled to obtain *tert*-butanol, which is expected to be produced from $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OSO}_3\text{Na}$. However, little *tert*-butanol has been obtained by the distillation of the remaining solution, showing that *tert*-butanol corresponding to the amount of isobutylene absorbed had been completely extracted with ether.

The absorption product of isobutylene with 67% sulphuric acid was diluted and neutralised by the addition of sodium hydroxide solution with vigorous stirring below 20°C. (DE 309), or it was dropped into excess sodium hydroxide solution vigorously stirred below 10°C. (DB 308), with the same negative results.

B. T. Brooks and I. Humphrey⁽⁵⁾ reported that they obtained barium salts of acidic sulphates of tertiary alcohols, such as $\text{tert-C}_6\text{H}_{13}\text{OSO}_3\text{Ba}$.

(1) This paper is the 9th report on the hydration of olefines into alcohols; Previous Paper: this Bulletin, **18**(1943), 251.

(2) cf. M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **44**(1941), 392B, 363B, **45**(1942), 211B.

(3) M. Katuno, *ibid.*, **44**(1941), 392B.

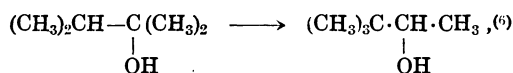
(4) cf. M. Katuno, *ibid.*, **43**(1940), 8B, 11B, **44**(1941) 275B, 279B.

(5) B. T. Brooks and I. Humphrey, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**(1918), 822.

and $\text{tert-C}_7\text{H}_{15}\text{OSO}_3\frac{\text{Ba}}{2}$, by treating tetramethyl ethylene and γ -ethyl- β -pentene with sulphuric acid. In the present investigation the separation of barium salt of $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OSO}_3\text{H}$ has been attempted, though with negative results.

The absorption product of isobutylene with 67% sulphuric acid below 20°C. was diluted and neutralised by the addition of $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, or it was dropped into the aqueous suspension of excess $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, vigorously stirred. After removing an excess of barium hydroxide by filtration and by precipitation with saturation of carbon dioxide followed by filtration of barium carbonate, the filtrate was evaporated in a bath under reduced pressure at 45°C. A small amount of barium salt corresponding to the formula $\text{C}_4\text{H}_9\text{OSO}_3\frac{\text{Ba}}{2}$ was obtained. It was very stable and the decomposition of its acidic solution yielded not *tert*-butanol, but *sec*-butanol, showing that the salt obtained was $\text{sec-C}_4\text{H}_9\text{OSO}_3\frac{\text{Ba}}{2}$ which, probably, had been produced from normal butylene contained as impurity in isobutylene gas. Thus $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OSO}_3\text{H}$ has not been confirmed in the present investigation.

It is also doubtful that the barium salts obtained by Brooks and Humphrey contain tertiary radicals, because there is the possibility of the rearrangement of tertiary alkyl radical into secondary, such as



and of the existence of secondary isomeric olefines contained as impurities.

Experimental Details. 1. *Experiment for the Confirmation of $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OSO}_3\text{Na}$, No. 1.* (DB 309). 76.5 g. (1.365 mol.) of isobutylene was absorbed with 143 g. of 67% sulphuric acid with vigorous stirring at 15–17°C. for 4 $\frac{15}{60}$ hrs. The product was diluted with 190 g. of water with vigorous stirring below 20°C., and then made strongly alkaline to phenolphthalein with concentrated sodium hydroxide solution below 20°C.

tert-Butanol separated was removed and the aqueous layer was extracted five times with each 100 c.c. of ether, after dissolving sodium sulphate by adding water and warming slightly. The aqueous solution obtained was distilled through a 30 cm. Widmer column to obtain a distillation curve against the weight of the distillate. The boiling point risen rapidly to that of water, after a small amount of ether dissolved, had been distilled away, but little *tert*-butanol-water azeotropic mixture (b.p. 79.9°C) was observed.

2. *Experiment for the Confirmation of $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OSO}_3\text{Na}$, No. 2.* (DB 308). 72.5 g. (1.295 mol.) of isobutylene was absorbed with 143 g. of 67% sulphuric acid with vigorous stirring for 6 $\frac{20}{60}$ hrs. at 15–18°C. The product was dropped into 20% sodium hydroxide solution (450 g.)

(6) K. C. Laughlin, C. W. Nash and F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1395; F. C. Whitmore and P. L. Meunier, *ibid.*, **63** (1941), 2197.

which was stirred vigorously and cooled below 10°C. Water was added, if necessary, in the course of the neutralisation. The product was diluted with water to about 1 l. and slightly warmed to dissolve sodium sulphate completely. Then it was extracted five times with each 100 c.c. ether. The aqueous solution, separated from free *tert*-butanol was refluxed for 2 hrs, and then distilled, using a 30 cm. Widmer column, to draw a distillation curve. The boiling point rose rapidly to that of water after distilling a small amount of ether, but *tert*-butanol-water azeotropic mixture was hardly observed.

3. *The Experiment to separate tert-C₄H₉·OSO₃^{Ba}/₂, No. 1. (DB 301).* 51.2 g. (0.915 mol.) of isobutylene was absorbed with 143 g. of 67% sulphuric acid for 4⁴⁰/₆₀ hrs. with vigorous stirring at 18–21°C. The product was diluted with 200 c.c. of water below 20°C. with stirring and 400 g. (1.27 mol.) of the powder of Ba(OH)₂·8H₂O was added little by little with vigorous stirring below 20°C., water being added when necessary. The product was filtered from barium sulphate and excess Ba(OH)₂·8H₂O, and saturated with CO₂, then filtered from barium carbonate. The filtrate was evaporated in a thermostat under reduced pressure at 45°C. and about 3.4 g. of white solid was obtained.

4. *The Experiment for the Separation of tert-C₄H₉OSO₃^{Ba}/₂, No. 2. (DB 303).* 53 g. (0.95 mol.) of isobutylene was absorbed with 143 g. of 67% sulphuric acid for 6¹⁵/₆₀ hrs. at 14–18°C. The product was dropped into the mixture of 300 c.c. water and 377 g. (1.2 mol.) of the powder of Ba(OH)₂·8H₂O, stirred vigorously and cooled below 10°C. The product showed alkaline to phenolphthalein.

The product was filtered, and the filtrate was saturated with carbon dioxide to precipitate barium carbonate, which was then filtered. The filtrate was evaporated in the thermostat under reduced pressure at 45°C, and 4.6 g. of white crystalline solid was obtained.

The white solid obtained in both of the experiments is soluble in water, and precipitates barium sulphate by the addition of sulphuric acid. On boiling its aqueous solution, however, it is stable and does not precipitate barium sulphate by the decomposition.

Anal. C: 20.21%, 20.20%; H: 4.33%, 4.32%; Ba: 28.24%, 28.39%.

Calcd. for C₄H₉OSO₃^{Ba}/₂: C: 21.65%; H: 4.09%; Ba 30.96%.

5. *The Isolation of sec-C₄H₉OH from the C₄H₉OSO₃^{Ba}/₂.* 2.7 g. of the C₄H₉OSO₃^{Ba}/₂ obtained was dissolved in 3.5 c.c. of water, and was then mixed with 42 g. of 60% sulphuric acid, when barium sulphate precipitated. After being kept on standing 3 hrs., 33 c.c. of water was added below 20°C. and then made strongly alkaline with 120 g. of 20% sodium hydroxide solution. Phenolphthalein was not added to avoid the contaminating by ethyl alcohol. The product was then distilled with a 20 cm. Widmer column and 8.8 g. of distillate boiling at 97–99°C was obtained (Distillate A). The residue was then distilled after acidifying with 100 g.

of 50% sulphuric acid⁽⁷⁾, and 10.5 g. of distillate boiling at 98–99°C. was obtained (Distillate B). The reactions of both distillates and those of *sec*- and *tert*- butanol are as follows.

	Distillate A	Distillate B	<i>sec</i> -C ₄ H ₉ OH	<i>tert</i> -C ₄ H ₉ OH
Iodoform reaction	Faint	Positive	Positive	Negative
Reaction against conc. HCl	Transparent	Transparent	Transparent	Turbulent
Reaction against Nessler reagent ...	Weak	Orange ppt.	Orange ppt.	Faint ppt.

Thus the distillates showed not the reactions of *tert*-butanol, but those of *sec*-butanol. The concentration of *sec*-butanol is small in the distillate A. The barium salt obtained is, therefore, *sec*-C₄H₉OSO₃^{Ba}/₂, derived from normal butylenes probably contained as impurities in the isobutylene gas.

4.2. Discussion on the Reaction Mechanism of Hydration of Isobutylene.

The hydration of isobutylene, which belongs to the tertiary olefine, is markedly different from that of secondary olefines, such as, propylene and *n*-butylenes. Namely, (1) isobutylene can be absorbed rapidly with more dilute sulphuric acid, and it is polymerised more readily than secondary olefines, as is well known. (2) *tert*-Butanol formed in the acid phase can be extracted completely from the absorption product of isobutylene with sulphuric acid after being diluted with water, while in case of secondary olefines⁽⁸⁾ a considerable amount of secondary alcohol remains unextracted in the form of stable acidic sulphate. (3) *tert*-Butanol can be completely recovered by distillation or by extraction from the absorption product of isobutylene with sulphuric acid, after being neutralized with excess alkali, in contrast with the fact that, in case of secondary olefine, a considerable amount of alcohol exists in the form of the stable acidic sulphate salt, such as *sec*-C₄H₉OSO₃Na⁽⁹⁾, which undergoes little hydrolysis. (4) No formation of di-*tert*-alkyl sulphate was observed even when isobutylene was absorbed with 67% sulphuric acid to saturation, while in case of secondary olefines, such as propylene and *n*-butylene, di-*sec*-alkyl sulphate was formed and easily separated⁽¹⁰⁾

The above differences can be readily explained by the analogous reaction mechanism as in the hydration of secondary olefines⁽¹¹⁾, only by assuming the rapid hydrolysis of sulphuric acid ester of *tert*-butanol, forming the following equilibrium state.

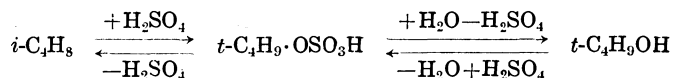
(7) M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **44**(1941), 275B, Expt. DA25.

(8) B. T. Brooks, *Ind. Eng. Chem.*, **27**(1935) 282.

(9) M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **44**(1941), 275B.

(10) B. T. Brooks, *Ind. Eng. Chem.*, **27**(1935), 282; M. Katuno, *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **43**(1940), 11B; **44**(1941), 275B.

(11) M. Katuno, *ibid.*, **43**(1940), 8B, 11B; **44**(1941), 275B.



There seems no necessity to assume other reaction mechanism, which differs essentially from that for the hydration of secondary olefines, for the hydration of tertiary olefine. Sulphuric acid is added to the double bond of isobutylene reversibly to form *tert*-C₄H₉OSO₃H, which is highly reactive and undergoes hydrolysis immediately to establish the above equilibrium. *tert*-C₄H₉OSO₃H is an important intermediate compound not only in the hydration of isobutylene, but also in the polymerisation of isobutylene according to the most reliable mechanism of the type of Lwow⁽¹²⁾.

The assumption of the high reactivity for *tert*-C₄H₉OSO₃H is probable, judging from the following facts concerning the high reactivity of tertiary alkyl radicals. Namely, *tert*-butanol is converted immediately into *tert*-butyl chloride,⁽¹³⁾ by mixing with concentrated hydrochloric acid, while the analogous reactions of primary and secondary alcohols are slow. Tertiary alkyl chlorides, in general, undergo more rapid hydrolysis than secondary and primary alkyl chlorides⁽¹⁴⁾. *Tert*-butyl acetate is more readily hydrolysed than *sec*- and *prim*-alkyl acetates in neutral or acidic solution⁽¹⁵⁾ although less readily in alkaline⁽¹⁶⁾. It reacts rapidly with hydrobromic acid^(15a). Ethers containing *tert*-alkyl radicals, including the recently known di-*tert*-butyl ether⁽¹⁷⁾, undergo decomposition readily with acids.⁽¹⁸⁾

The fact that no indication of the formation of *tert*-butyl sulphate could be found in the present investigation may also be explained as follows. Namely, although *tert*-C₄H₉OSO₃H may be formed in the equilibrium mixture, it is hydrolysed completely into *tert*-butanol, on the dilution and neutralisation with alkali, due to the rapid shift of the equilibrium. The fact that the same results are obtained even when the absorption product is dropped into the alkaline solution vigorously stirred, suggests that the hydrolysis of *tert*-C₄H₉OSO₃H takes place very rapidly. The complete extraction of *tert*-butanol from the sulphuric acid solution can also be readily explained by the above equilibrium. It is not yet known whether *tert*-C₄H₉OSO₃Na is stable like *sec*-ROSO₃Na or not.

Although the formation of di-*tert*-butyl sulphate ((*tert*-C₄H₉)₂SO₄)

(12) M. Katuno, *ibid.*, **44**(1941), 363B; cf. Kondakow, *J. Prakt. Chem.*, (2) **54**(1896), 442.

(13) "Organic Synthesis."

(14) E. E. Ayres, *Ind. Eng. Chem.*, **21**(1929), 899; H. M. Woodburn and F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**(1934), 1394.

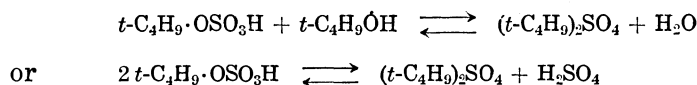
(15) H. S. Davis and W. J. Murray, *Ind. Eng. Chem.*, **18**(1926), 844; A. Skrabal and A. M. Hugetz, *Monatsh.*, **47**(1928), 17; M. H. Palomaa, *etal.*, *Ber.*, **68**(1935), 303; (15a) B. W. Tronow and N. C. Ssibgatulin, *Ber.*, **62**(1929), 2850.

(16) A. Skrabal and A. M. Hugetz, *loc. cit.*; W. M. D. Bryant and D. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**(1936), 1014.

(17) J. L. E. Erickson and W. H. Ashton, *ibid.*, **63**(1941), 1769.

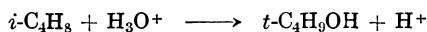
(18) J. F. Norris and G. Y. Rygby, *ibid.*, **54**(1932), 2088; T. W. Evans and K. R. Edlund, *Ind. Eng. Chem.*, **28**(1936), 1186.

was not observed, there would be the possibility of its formation according to the following equilibrium,



and it may disappear immediately due to the shift of equilibrium, on dilution or neutralisation.

Isobutylene can be slowly absorbed with dilute acid of less than 1 N concentration⁽¹⁹⁾. H. J. Lucas and W. F. Eberz⁽¹⁹⁾ used the following hydration mechanism including hydrogen ion.

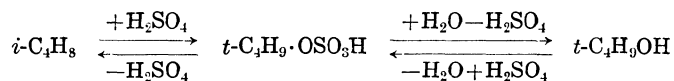


However, the rapid absorption of isobutylene with concentrated acid, such as 67% in weight shows that the reaction with undissociated sulphuric acid, as shown by the mechanism described above, takes place rapidly.

4.3. Summary.

1. The confirmation of *tert*-C₄H₉OSO₃H, which has been assumed as the intermediate compound in the hydration and polymerisation of isobutylene with sulphuric acid, has been attempted in the form of sodium or barium salts though with negative results.

2. The reaction mechanism of the hydration reaction of isobutylene with sulphuric acid has been discussed. Experimental results can be explained by the assumption that *tert*-C₄H₉OSO₃H formed is very reactive to undergo rapid hydrolysis to establish the following equilibrium rapidly.



The author wishes to express his thanks to Mr. Y. Ban and Mr. M. Kurokawa for their guidance, to Mr. S. Nagaoka and Y. Oonogi for their assistance in the experiments and to the analytical department of this institute for the elementary analysis.

*Imperial Fuel Research Institute,
Kawaguti, Saitama Prefecture.*

(19) H. J. Lucas and W. F. Eberz, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**(1934), 460; H. J. Lucas and Y. P. Lin, *ibid.*, **56**(1934), 2138.

On the Hydrogenation and Polymerisation Reaction of Acetylene. IV.^{(1), (2)} Kinetics of Polymerisation by Use of Thermal Separation Column. II.

By Osamu KIMURA and Kozo HIROTA.

(Received March 30, 1943.)

It has been found by the authors⁽¹⁾ that the thermal separation column of Clusius and Dickel can be applied to the polymerisation of acetylene very effectively. As described in the previous paper, it was also shown⁽²⁾ that the apparatus could be used for the study of kinetics of the concerned reaction, because the velocity of the reaction could be followed more distinctly than by the usual method, so that the order of the reaction was clearly determined to be of the second order. However, as there existed temperature gradient in the reaction vessel, the true reaction velocity constant or the velocity constant at any definite temperature could not be evaluated directly. Consequently the activation energy obtained according to the Arrhenius' equation contained some ambiguity, though it was not much different from the value determined by H. A. Taylor and van Hook⁽³⁾ by the usual static method. The reason for this coincidence may be due to the fact that the reaction velocity increases rapidly as the temperature rises, and that the reaction takes place practically in the vicinity of the filament. In spite of the above coincidence the value thus obtained remains to be of preliminary nature, so the following method is devised to obtain the true velocity constant and the true activation energy.

Calculation of the Velocity Constant. It is considered that the amount of reaction in unit time at any elementary space in the reaction vessel is given by the kinetic mass action law. The total amount of the reaction in the same time is, therefore, obtained by the integrated amount in the whole reaction space. As determined in the previous paper, the concerned reaction is of the second order, the reaction velocity is given by the following equation:

$$\frac{dn}{dt} = \int_{r_1}^{r_2} k_c \cdot C^2 \cdot l 2\pi r \cdot dr \quad (1)$$

where k_c is the velocity constant at concentration C , l is the length of the filament, r_1 and r_2 are the radii of the filament and the reaction vessel, and r is the radial distance measured from the center axis of the reaction vessel. In the above equation, it is convenient to replace C by P which is constant at everywhere in the apparatus. Between these quantities there exists a relation,

(1) The second report, this Bulletin, **18**(1943), 13.

(2) The third report, *ibid.*, **18**(1943), 45.

(3) H. A. Taylor and A. van Hook, *J. Phys. Chem.*, **39**(1935), 811.

$$C = P/RT. \quad (2)$$

Then, according to the Arrhenius' equation, putting k_c as

$$k_c = A_c e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (3)$$

we obtain from equations (1), (2), and (3),

$$\frac{dn}{dt} = \frac{2\pi l P^2 A_c}{R^2} \int_{r_1}^{r_2} \frac{e^{-\frac{Q}{RT}}}{T^2} \cdot r dr. \quad (4)$$

If we designate the volume of the reaction vessel by V_0 and the room temperature by T_0 ,

$$\frac{dn}{dt} = V_0 \frac{dc}{dt} = \frac{V_0}{RT_0} \frac{dp}{dt}. \quad (5)$$

Therefore,

$$\frac{dP}{dt} = P^2 \frac{2\pi l A_c T_0}{R V_0} \int_{r_1}^{r_2} \frac{e^{-\frac{Q}{RT}}}{T^2} \cdot r dr. \quad (6)$$

By definition,

$$\frac{dP}{dt} = k_p P^2, \quad (7)$$

so

$$k_p = \frac{2\pi l A_c T_0}{R V_0} \int_{r_1}^{r_2} \frac{e^{-\frac{Q}{RT}}}{T^2} \cdot r dr. \quad (8)$$

To calculate the value of k_p , we must know the relation between T and r , i.e., the distribution function of the temperature in the reaction vessel. As the length of the column is much larger than its diameter, it may be allowed to neglect the longitudinal flow of heat, provided that the system is in stationary state. Moreover, the temperature rise due to the absorption of radiant energy from the filament can be neglected in our case. Then the temperature distribution can be given by the following differential equation:

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} = 0 \quad (9)$$

The general solution of this equation is

$$T = C_1 \log r + C_2, \quad (10)$$

where C_1 and C_2 are the integration constants. Taking into account of the boundary conditions that the temperatures of the filament and the outer wall are kept constant: T_1 and T_2 , the temperature at the distance r will be given by

$$T = \frac{(T_2 - T_1) \log r + T_1 \log r_2 - T_2 \log r_1}{\log r_2 - \log r_1} \quad (10')$$

From equation (8) and (10'), the value of k_p will be obtained at once provided that the integration is possible, but as it is not, the following approximate method is adopted.

Considering that $r_2 \gg r_1$, r_1 is taken as the unit of length, so $\log r_1 = 0$. Then equation (10') will be simplified as

$$T = \frac{(T_2 - T_1) \log r + T_1 \log r_2}{\log r_2} \quad (11)$$

or

$$\frac{1}{T} \doteq \frac{1}{T_1} \left\{ 1 - \frac{T_2 - T_1}{T_1} \frac{\log r}{\log r_2} \right\} \quad (12)$$

Taking into consideration that $e^{-\frac{Q}{RT}} \gg 1$, when r is comparable with r_2 , the integrand of equation (8) becomes^(*)

$$\int_{r_1}^{r_2} e^{-\frac{Q}{RT}} \frac{1}{T^2} r dr \doteq \frac{r_1^2}{T_1^2} \int_{r_1}^{r_2} r e^{-\frac{Q}{RT} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_1} \frac{\log r}{\log r_2} \right)} \left(1 + \frac{2\Delta T}{T} \frac{\log r}{\log r_2} \right) dr,$$

where $\Delta T = T_1 - T_2$. By partial integration it becomes

$$r_1^2 e^{-\frac{Q}{RT}} (I_1 + I_2) / T_1^2, \quad (14)$$

where

$$I_1 = 1 / \left(\frac{Q}{RT_1^2} \frac{\Delta T}{\log r_2} - 2 \right) + \frac{2\Delta T}{T_1 \log r_2} / \left(\frac{Q}{RT_1^2} \frac{\Delta T}{\log r_2} - 2 \right)^2,$$

$$I_2 = \left\{ \left(1 + \frac{2\Delta T}{T_1} \right) \left(2 - \frac{Q}{RT_1^2} \frac{\Delta T}{\log r_2} \right) - \frac{2\Delta T}{T_1 \log r_2} / \left(\frac{Q}{RT_1^2} \frac{\Delta T}{\log r_2} - 2 \right)^2 \right\} r_1^2 e^{-\frac{Q}{RT_1^2} \Delta T},$$

Then

$$k_p = r_1^2 \frac{2\pi l A_c T_0}{VR} e^{-\frac{Q}{RT}} (I_1 + I_2), \quad (15)$$

or taking the logarithm

$$\log_{10} k_p = \log_{10} \frac{2\pi l A_c T_0}{VR} r_1^2 - \frac{Q}{RT} \log_{10} e - 2 \log_{10} T_1 + \log_{10} (I_1 + I_2).$$

The last formula has two unknown constants, A_c and Q . We can therefore determine them, if two or more measurements of k_p are done provided that the evaluation can be done numerically.

(*) Factor r_1^2 before the integrand occurred, because r_1 was taken as the unit of radial length.

Velocity Constant and Heat of Activation of the Polymerisation of Acetylene. According to the method described above, the velocity constant and the heat of activation of the concerned reaction is carried out. The experimental data used in the calculation are described in Table 1.

Table 1. Velocity of Polymerisation of Acetylene.⁽²⁾

Dimension of the reaction tube (thermal separation tube).

Outer radius of the filament ($2r_1$)	0.1 mm.
Length of the filament (l)	51 cm.
Inner diameter of the tube ($2r_2$)	1.5 cm.
Length of the tube	100 cm.
Volume of the tube	305 c.c.

Temp. of the filament (°C.)	Apparent velocity constant k_p (cm. Hg ⁻¹ , min. ⁻¹)
720	0.000082
805	0.00042
850	0.0011
895	0.0021

The result of the calculation is as follows:

$$Q = 44 \text{ kcal.}, \quad A_c = 3.0 \times 10^{15} \text{ (c. g. s.)}$$

The activation energy is found to be slightly smaller than the preliminary value of the previous paper (44.8 kcal.), but larger than that given by Taylor and van Hook (40.5 kcal. and 42 kcal. at 495° and 595°C., respectively). On the other hand, the values of k_p at 720° and 500°C. are calculated by equation (3), and shown in Table 2 together with those of other authors. It is shown that our values are considerably larger than those given by Pease⁽⁴⁾ and by Taylor and van Hook⁽³⁾. However, considering that Taylor was obliged to assume the product as tetramer arbitrarily in order to obtain the above values, and that the temperature interval of the measurement is different, the agreement will be satisfactory.

Table 2. Velocity Constants of Polymerisation of Acetylene by Various Authors.

Temp. (°C.)	k_p (Atm. ⁻¹ , sec. ⁻¹)	Authors
420	0.005-8	Schläpfer and Brunner
450	0.00016-22	Pease
495	0.0039	Taylor and van Hook
500	0.0011-15	Pease
"	0.020	Kimura and Hirota (extrapolated value)
515	0.0078	Taylor and van Hook
535	0.0145	" " "
550	0.0049-11	Pease
600	0.025-45	"
720	8.7	Kimura and Hirota.

(4) R. N. Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**(1929), 3470.

Summary.

(1) A method for calculating both reaction velocity and activation energy in the case when the reaction has been carried out in the thermal separation column of Clusius and Dickel has been described.

(2) The method has been applied to the polymerisation reaction of acetylene previously investigated by the present authors.

(3) It has been found that the calculated heat of activation is slightly smaller than our preliminary value, but larger than the directly observed value by Taylor and van Hook, and that the calculated velocity constants are several times larger than those hitherto have been observed.

In conclusion, the authors express their sincere thanks to Dr. M. Sato, the Director of the Laboratory, and also to Dr. R. Yoshimura, the Chief of the Department of Inorganic Chemistry, for their encouragement throughout this research.

*The Central Laboratory, South Manchuria
Railway Company, Dairen.*

On the Dispersion of the Hydroxides of Manganese, Iron, Cobalt and of Copper by Autoclaving in the Presence of Aluminium Hydroxide.

By Tominosuke KATSURAI.

(Received June 28, 1943.)

When aluminium hydroxide is subjected to autoclaving, it undergoes imbibition and turns out to be a very stable sol⁽¹⁾. On the contrary, it is well known that ferric hydroxide undergoes dehydration by autoclaving, and turns out to be a compact mass of crystalline structure. If we subject the mixture of these two hydroxides to autoclaving and observe the competition of the two opposing tendencies, i.e., imbibing tendency and dehydrating tendency, we see that the imbibing tendency of aluminium hydroxide predominates and that a rather stable sol is obtained, which contains hydroxides both of aluminium and iron⁽²⁾.

It is thought that such dispersion might be expected for the hydroxide of other metal, which itself shows dehydrating tendency under autoclaving. Performing the experiment as in the case of Al-Fe hydroxides,

(1) T. Katsurai and T. Kita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **15** (1940), 458; *Kolloid-Z.*, **95** (1941), 41.

(2) T. Katsurai and T. Kita, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), **40** (1942), 70.

some new sols are obtained. In the following, the results are given in each case.

1. Autoclaving of the Hydroxides of Mn, Co, Ni, Cu and of Pb.

The hydroxides are precipitated by adding sodium hydroxide, in a slight excess, to the chlorides of manganese, cobalt, nickel and of copper, and ammonia to the nitrate of lead. In each case, decantation and washing are repeated until the supernatant liquid gives no colouration with phenolphthalein. The hydroxide and the supernatant liquid are then shaken together, and the resulting temporary suspension is removed to a vessel of fused quartz. The vessel is placed in an autoclave of steel and is heated up to 190°C. and is kept one hour at this temperature⁽³⁾.

By this treatment the hydroxides of manganese, cobalt, and of copper turn out to compact precipitates which settle on the bottom. Their colour is darker than that of the hydroxides which are put to stand at the room temperature. The filtrates obtained by filtering the precipitates are clear and neutral and show no reaction of the metal.

The appearance of the Ni-hydroxide remains unchanged by this treatment. However, the hydroxide can be completely filtered, giving a clear, neutral solution containing no nickel.

The Pb-hydroxide coagulates and settles by this treatment. The supernatant liquid is clear. The precipitate can be filtered, giving a clear, neutral filtrate containing no lead.

Thus by these experiments, we see that the hydroxides show more or less dehydrating tendency.

2. Autoclaving of the Hydroxides of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and of Pb in the Presence of Aluminium Hydroxide.

The aluminium hydroxide is precipitated by adding ammonia, in a slight excess, to aluminium chloride. Washing and decantation are repeated until the supernatant liquid shows no colouration with phenolphthalein. The hydroxide is then mixed with each of the hydroxides of manganese, cobalt, nickel, copper and lead (except iron), and is subjected to the 190°-1 hr. treatment. In each experiment the content of the quartz vessel is filtered and the colloidal behaviour of the filtrate is observed.

a. *Al-Mn hydroxides*: As starting materials, 4 g. of aluminium chloride ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and 3 g. of manganese chloride ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) are used. By autoclaving, a dark brown suspension with some deposit is obtained. The filtrate is a stable sol. By chemical analysis, its composition is found to be

$$\begin{aligned}\text{Al}_2\text{O}_3 &= 2.00 \text{ mg./c.c.}, & \text{MnO}_2 &= 0.79 \text{ mg./c.c.}, \\ \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 &= 1 : 0.45 \text{ (mol. ratio).}\end{aligned}$$

b. *Al-Fe hydroxides*: The hydroxides are co-precipitated by adding ammonia to the solution obtained by dissolving 4 g. each of aluminium chloride ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) together. The

(3) For the details of the experimental technique, cf. T. Katsurai, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), **35**(1939), 191.

remaining procedure is the same as in the other cases. A sol having the following composition is obtained⁽⁴⁾.

$$\begin{aligned}\text{Al}_2\text{O}_3 &= 0.93 \text{ mg./c.c.}, & \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 1.08 \text{ mg./c.c.}, \\ \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 1 : 0.75.\end{aligned}$$

c. *Al~Co hydroxides*: As starting materials, 4 g. of aluminium chloride ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and 3 g. of cobalt chloride ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) are used. Dark blue sol having the following composition is obtained.

$$\begin{aligned}\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1.55 \text{ mg./c.c.}, & \text{CoO} &= 1.91 \text{ mg./c.c.}, \\ \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CoO} &= 1 : 1.67.\end{aligned}$$

When this sol is shaken, it shows beautiful "schlieren effect".

d. *Al~Ni hydroxides*: No dispersion takes place by the autoclaving. The filtrate is clear and contains neither aluminium nor nickel.

e. *Al~Cu hydroxides*: 4 g. of aluminium chloride ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and 2.5 g. of cupric chloride ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) are used for the preparation. Dark brown sol having the following composition is obtained.

$$\begin{aligned}\text{Al}_2\text{O}_3 &= 3.78 \text{ mg./c.c.}, & \text{CuO} &= 3.88 \text{ mg./c.c.}, \\ \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CuO} &= 1 : 1.31.\end{aligned}$$

This sol also shows "schlieren effect" when it is shaken⁽⁵⁾.

f. *Al~Pb hydroxides*: No dispersion takes place by the autoclaving. The filtrate is clear and contains neither aluminium nor lead.

Summary.

The hydroxides of manganese, iron cobalt, nickel, copper and lead show, by autoclaving, more or less dehydrating tendency and undergo contraction of sedimentation volume.

The hydroxides of manganese, iron, cobalt and copper are dispersed by autoclaving in the presence of Al-hydroxide. The sols of the hydroxides of *Al~Co* and of *Al~Cu* show "schlieren effect".

*The Institute of Physical and Chemical Research,
Hongo, Tokyo.*

(4) It was stated in a previous paper that in order to disperse the Al-Fe hydroxides, it was necessary to precipitate the hydroxides of aluminium and iron separately. Cf. (2) p. 70 below. It was, however, found lately that the co-precipitated Al-Fe hydroxides can also be dispersed, when they are fresh, viz., not older than a day after precipitation. In the series of the present investigation, all the hydroxides are subjected to autoclaving within a day after precipitation.

(5) I should like to express my sincere thanks to Mr. K. Kuroda for carrying out the analysis of the sols.

On Some Low Temperature Hydrous Silicates Found in Japan.

By Tosio SUDO.

(Received May 10, 1943.)

CONTENTS.

	PAGE
Preface	281
The chemical compositions of chamosite, thuringite, and aphrosiderite	282
Manganiferous thuringite from Jōdoyama, near the Tateyama hot springs, Toyama Prefecture	285
Chamosite from the Arakawa mine, Akita Prefecture	290
A species of iron-rich hydrous silicate ("lemborgite") in Tertiary iron sand beds.	299
X-ray powder photographs of garnierite, genthite, "lemborgite" montmorillonite, and nontronite	319

Preface.

Although, nowadays, natural silicates are subjected to precise structural and chemical analyses resulting in a more complete classification, precise data are still almost lacking on some minerals, particularly, the low temperature hydrous silicates, which have the following characteristic physical and chemical properties:

(1) Since most of them are found as very minute crystals, intimately mixed with other substances, it is very difficult to secure large crystal flakes for making complete structural analyses and also to obtain pure specimens perfectly free from impurities in order to analyse them chemically.

(2) A large number of species are recognized owing to the wide substitution atom for atom in isomorphous silicates, affording interesting but difficult problems in the classification of these low temperature hydrous silicates.

(3) In the earlier days of mineralogy, most of the low temperature hydrous silicates were believed to be amorphous, but, recently, x-ray powder photographs have shown that almost all of them are crystalline clearly. It is also believed, however, that some of these minerals were originally in sol or gel condition, and gradually altered into the characteristic stable crystalline conditions in which we now see them, and a few of them are still in amorphous, whence it follows that studies of their occurrence or genesis must invoke the aid of colloid chemistry.

(4) These hydrous silicates occur as altered products of minerals that were formed at high temperature, and are also easily altered, these properties of which give rise to problems in geochemistry.

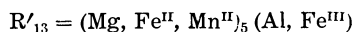
Having studied some of the Japanese low temperature hydrous silicates, the writer has summarized the results in this report.

The Chemical Compositions of Chamosite, Thuringite, and Aphrosiderite.

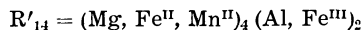
Introduction. Since chlorites usually occur either as aggregates of very fine crystal flakes or as powder intimately mixed with other substances, it is very difficult to measure their optical properties precisely or to obtain chemical analyses of pure crystals, and therefore the characteristic relations between their chemical compositions and their optical properties are still far from being fully established. A large number of species of chlorites within a limited range of composition are generally recognized. The above-mentioned properties of chlorites have made them the subject of investigation since the earliest days of mineralogy, resulting in various classifications by chemists as well as by mineralogists. In the past, classifications of chlorites, based mainly on their chemical compositions, have been attempted by R. F. Rammelsberg, G. Tschermak, W. J. Vernadsky, J. Jakob, A. N. Winchell, C. Doelter, C. Hintze, and J. Orcel. General introductions to these classifications have been published by C. Doelter⁽²⁾, C. Hintze⁽¹⁾, and O. Orcel⁽³⁾. A. N. Winchell⁽⁴⁾ first demonstrated the relations between their optical properties and their chemical compositions, showing the following mineral components.

Amesite (At) $H_4Mg_2Al_2SiO_9$, daphnite (Dn) $H_4Fe^{II}_2Al_2SiO_9$, cronstedite (Cr) $H_4Fe^{II}_2Fe_2SiO_9$, magnesio-cronstedite (MgCr) $H_4Mg_2Fe_2SiO_9$, kammererite (Kr) $H_4Mg_2Cr_2SiO_9$, antigorite (Ant) $H_4Mg_3Si_2O_9$, ferroantigorite (FeAnt) $H_4Fe_3Si_2O_9$, and nepouite (Np) $H_4Ni_3Si_2O_9$. J. Orcel⁽⁵⁾ tried the classification of the chlorites by ratios as $s=SiO_2/R_2O_3$, $v=RO/R_2O_3$, $h=H_2O/R_2O_3$, $f=FeO/MgO$, $a=Fe_2O_3/Al_2O_3$. Recently, chemical formulae of the chlorites based on analyses of their crystal structure have been formulated. The formulae, shown by C. K. Swartz⁽⁶⁾ are:

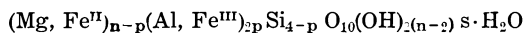
(a) Clinocllore family $R'_{13} (Al, Si)_3 O_{10}(OH)_8$



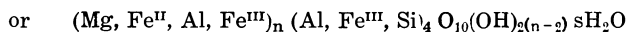
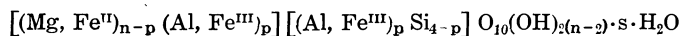
(b) Amesite family $R'_{14} (Al_2Si_2) O_{10}(OH)_8$



According to H. Berman⁽⁷⁾, the general formula of the chlorites is written



and an important characteristic of the chlorites is that Al and some Fe^{III} partly replace (Mg, Fe^{II}) and partly Si, whence the above formula may be written



According to H. Berman the chlorite family is divided into two main groups according to the number of n and p in the above formulae.

(1) C. Hintze, "Handbuch der Mineralogie," Bd. II, 678, Leipzig (1897).

(2) C. Doelter, "Handbuch der Mineralchemie," Bd. II, Zweiter Teil, 652, Leipzig (1917).

(3) J. Orcel, *Bull. soc. franç. minéral.*, **50**(1927), 75.

(4) A. N. Winchell, *Am. J. Sci.*, Fifth Series, **11**(1926), 283; *Am. Mineral.*, **13**(1928), 161; *Am. Mineral.*, **21**(1936), 642; A. N. Winchell, "Elements of Optical Mineralogy," 3rd Ed., Part II, 276, London (1927).

(5) J. Orcel, *Bull. soc. franç. minéral.*, **50**(1927), 75.

(6) L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **16**(1930), 578; Ch. Mauguin, *Bull. soc. franç. minéral.*, **53**(1930), 279; R. C. McMurchy, *Z. Krist.*, **88**(1934), 420; C. K. Swartz, *Am. Mineral.*, **22**(1937), 1167.

(7) H. Berman, *Am. Mineral.*, **22**(1937), 378.

- (1) The chlorite group ($n=6$)
- (2) The lepto-chlorite group, ($5.5 > n > 4$, $2 > p > 0.7$)

The lepto-chlorite group is divided roughly into two sections on the basis of differences in the n . According to H. Berman, the chlorites of the first section do not differ much from the chlorite group, but those of the second section show a definite departure from the chlorite group in the values of n , and in having higher p values, and much more Fe^{II} and Fe^{III} than the chlorite group.

Besides the precise classifications just mentioned, the chlorites are usually divided into three groups according to their chemical compositions, magnesium-rich, iron-rich, and their intermediate members.

The chlorites that are intimately associated with iron ores are usually iron-rich members, that is, iron chlorites, which are included in Berman's lepto-chlorite group. Of the large number of species included in iron chlorites, the compositions of some of them are doubtful and the definitely established members are as follows: chamosite, thuringite, aphrosiderite, daphnite, cronstedite, delessite, diabantite, strigovite, pro-chlorite, ripidolite, epichlorite, etc.

Chemical Compositions of Chamosite, Thuringite, and Aphrosiderite. The writer attempts, in this report, a graphical representation of the chemical compositions of three main species of iron chlorites, namely, chamosite, thuringite, and aphrosiderite. All of them are often detected in iron ores throughout the world. Fourteen analyses of chamosite, twenty-five of thuringite, and twenty of aphrosiderite, as collected by J. Orcel⁽¹⁰⁾, H. Hintze⁽⁸⁾, C. Doelter⁽⁹⁾, and Dana⁽¹¹⁾, are used.

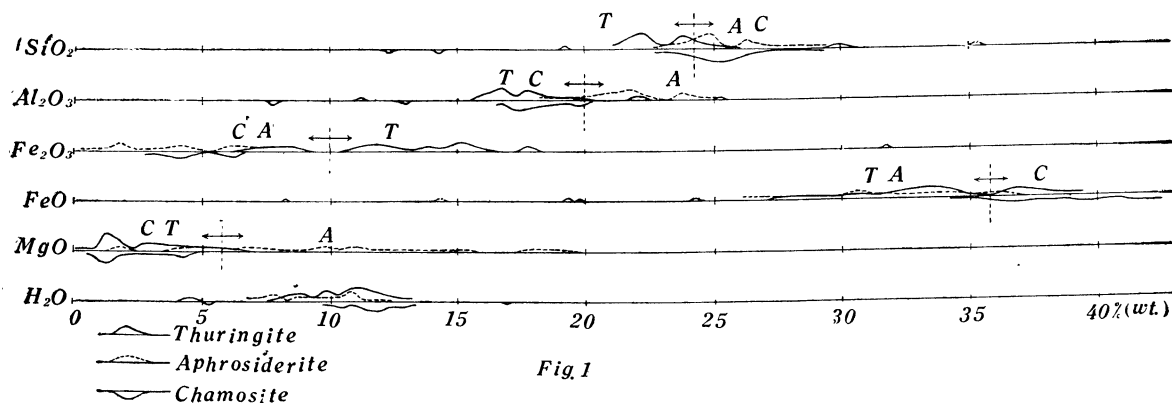
A horizontal line, on which the weight percentage of the mineral is represented by length from one end, is taken for each of the main components such as SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO and H_2O , and numerous analytical results are plotted on it; the percentage of SiO_2 is plotted on the line for SiO_2 , that of Al_2O_3 on the line for Al_2O_3 , and so on. Of these plotted points, there are, on every line, many in one part and a little or none in others, showing the fluctuation of the chemical composition of the mineral. To show the fact more clearly the following treatment is adopted, which will be explained taking the case of SiO_2 of thuringite. Divide the line into parts of equal length, each corresponding to one per cent and named a unit. Count the plotted points contained in each unit and draw through the middle of every unit a vertical line upwards, representing the number of the point by length, connect the upper terminal points of the vertical lines by drawing a curve—the frequency curve of SiO_2 . The same treatment is applied to all the other components and their frequency curves are also obtained. In Fig. 1 are shown the frequency curves of all the main components of three iron chlorites, thuringite, chamosite and aphrosiderite, and they show where these three minerals are chemically similar to or different from each other.

(8) C. Hintze, "Handbuch der Mineralogie," Bd. II, 736, 740, 748, Leipzig (1897).

(9) C. Doelter, "Handbuch der Mineralchemie," Bd. II, Dritter Teil, 324, 326, 335, Leipzig (1921).

(10) J. Orcel, *Bull. soc. franç. minéral.*, **50**(1927), 75.

(11) E. S. Dana, "System of Mineralogy," Six Ed., 658, 657, 660, New York (1920).



The weight percentages of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , etc. of chamosite, thuringite, and aphrosiderite are represented by the symbols $(\text{SiO}_2)_C$, $(\text{SiO}_2)_T$, $(\text{SiO}_2)_A$; $(\text{Al}_2\text{O}_3)_C$, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_T$, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_A$ etc. respectively, and the positions of the peaks of the frequency curves are indicated by suffix M, for example $(\text{SiO}_2)_M$, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_M$, etc.

Then

- (1) $21\% < (\text{SiO}_2)_T < 25\%$
 $(\text{SiO}_2)_T^M \div 22\frac{1}{4}\%$ and $23\frac{3}{4}\%$
 $(\text{SiO}_2)_C^M \div 25\%$
 $24\% < (\text{SiO}_2)_A < 27\%$
 $(\text{SiO}_2)_A^M \div 24\frac{3}{4}\%$ or $26\frac{1}{4}\%$
 $(\text{SiO}_2)_T < (\text{SiO}_2)_A$, $(\text{SiO}_2)_T < (\text{SiO}_2)_C$
- (2) $15\% < (\text{Al}_2\text{O}_3)_T < 19\%$, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_T^M \div 16\frac{1}{4}\%$ or $17\frac{3}{4}\%$
 $16\% < (\text{Al}_2\text{O}_3)_C < 20\%$, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_C^M \div 17\frac{1}{4}\%$
 $20\% < (\text{Al}_2\text{O}_3)_A < 25\%$, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_A^M \div 21\frac{3}{4}\%$ or $23\frac{3}{4}\%$
 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_A > (\text{Al}_2\text{O}_3)_T$, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_A > (\text{Al}_2\text{O}_3)_C$
- (3) $10\% < (\text{Fe}_2\text{O}_3)_T < 18\%$, $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_T^M \div 11\frac{3}{4}\%$, 15% or $17\frac{3}{4}\%$
 $0\% < (\text{Fe}_2\text{O}_3)_A < 7\%$, $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_A^M \div 1\frac{3}{4}\%$, 4% , $6\frac{1}{4}\%$
 $3\% < (\text{Fe}_2\text{O}_3)_C < 7\%$, $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_C^M \div 4\frac{1}{4}\%$, $6\frac{1}{4}\%$
 $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_T > (\text{Fe}_2\text{O}_3)_A$, $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_T > (\text{Fe}_2\text{O}_3)_C$
- (4) $27\% < (\text{FeO})_T < 40\%$, $(\text{FeO})_T^M \div 33\frac{1}{4}\%$, 37%
 $26\% < (\text{FeO})_A < 37\%$, $(\text{FeO})_A^M \div 30\frac{3}{4}\%$
 $35\% < (\text{FeO})_C < 45\%$
 $(\text{FeO})_A < (\text{FeO})_C$, $(\text{FeO})_T < (\text{FeO})_C$
- (5) $0\% < (\text{MgO})_T < 7\%$, $(\text{MgO})_T^M \div 1\frac{1}{4}\%$
 $0\% < (\text{MgO})_C < 5\%$, $(\text{MgO})_C^M \div 1\frac{1}{4}\%$, $4\frac{1}{4}\%$
 $1\% < (\text{MgO})_A < 20\%$, $(\text{MgO})_A^M \div 10\%$
 $(\text{MgO})_A > (\text{MgO})_T$, $(\text{MgO})_A > (\text{MgO})_C$

- (6) $7\% < (\text{H}_2\text{O})_{\text{T}} < 13\%$, $(\text{H}_2\text{O})_{\text{T}}^{\text{M}} \doteq 11\%$
 $6\frac{1}{2}\% < (\text{H}_2\text{O})_{\text{A}} < 12\%$, $(\text{H}_2\text{O})_{\text{A}}^{\text{M}} \doteq 10\frac{3}{4}\%$
 $10\% < (\text{H}_2\text{O})_{\text{C}} < 13\%$, $(\text{H}_2\text{O})_{\text{C}}^{\text{M}} \doteq 11\frac{1}{2}\%$

From this representation of these chemical analyses, we find the following properties:

(a) By joining the plotted points of the weight percentages given by a chemical analysis, a vertically zig-zag line is obtained, as shown in Fig. 2, and such a zig-zag line has been obtained corresponding to each analysis of a mineral species. These zig-zag lines show a tendency to intersect almost at one point between every two horizontal lines (Fig. 2), and this must be because of replacements of some of SiO_2 by Al_2O_3 , some Al_2O_3 by Fe_2O_3 , some Fe_2O_3 by FeO (perhaps by oxidation), and some FeO by MgO .

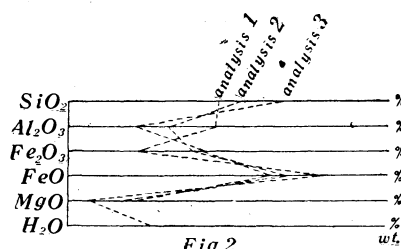


Fig. 2

(b) Generally the amount of H_2O (+) is almost constant not only in these three chlorites, but also in all the other chlorites. Following H_2O (+), the constancy in the weight percentages of Al_2O_3 was noticed.

(c) The degrees of frequency in the weight percentages of Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , H_2O are found to be rather sharp, although the plotted points of the weight percentages of Fe_2O_3 and FeO are dispersed. This may be due to the restless property of the iron element, owing to the ease with which it is oxidized or leached. Generally speaking, the iron-rich silicates are easily altered by magmatic or underground waters, resulting in brown tarnishes. Although, in these alterations, we easily see oxidation or leaching of the iron element, the amounts of SiO_2 , Al_2O_3 , etc., remain almost unchanged, and because of this the ratio $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ is never used to one of the standard numbers in discriminating the iron-rich silicates.

(d) In every frequency curve of SiO_2 , Al_2O_3 , MgO of thuringite and aphrodiderite, two peaks are always obtained, whereas in the curve of SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 of chamosite, we have only one.

Manganiferous Thuringite from Jōdoyama, near the Tateyama Hot Springs, Toyama Prefecture.

Introduction. The occurrence of a chlorite, ilmenite, garnet, etc. at Jōdoyama, near the Tateyama Hot Springs, Toyama Prefecture, has already been reported by Dr. D. Sato, who described the chemical composition of the chlorite without discussing the determination of the species⁽¹²⁾. J. Orcel⁽¹³⁾ added the analysis in his report as diabantite with the note "analyse incomplète". The writer examined the properties of this chlorite with the following results:

Occurrence. Jōdoyama mainly consists of hornblende diorite, showing a gneissic or partly mironitic structure. Vein-like bodies with sharp

(12) T. Wada, *Beiträge zur Mineralogie von Japan*, 296, Tokyo (1905–1915).

(13) J. Orcel, *Bull. soc. franç. minéral.*, 50(1927), 75.

boundaries are found in the hornblende diorite, one of these being rich in hornblende and the other in chlorite, both being 2–3 m. wide at the saddle-shaped part between the two peaks, Jōdoyama and Oyama.

Microscopic Observations. The hornblende diorite, which consists mainly of hornblende, orthoclase, and plagioclase, with small amounts of epidote, is penetrated by small quartz veins. We find kaolinization in the feldspars, albitization in the plagioclase, and uralitization and chloritization in the hornblende. The hornblende, in parts, shows characteristic pleochroism as found in hastingsitic hornblende.

In masses rich in chlorite, such minerals as garnet, quartz, calcite, epidote, and hematite are observed as accessories. Often, a banded structure of the chlorite mass and the aggregate of crystal grains of garnet is met with. Frequently, the chlorite in very fine flakes is included in the quartz (Fig. 12), showing a vermicular appearance (Fig. 10. V). Garnet is included in the chlorite as anhedral grains, surrounded by quartz (Fig. 4) or calcite (Fig. 3) or both of them (Fig. 7). Garnet is included also in the quartz (Fig. 6) or calcite (Fig. 5 and 11) in the form of odd-looking ring-shaped fragments, often scattered about. The epidote is included in the chlorite mass as subhedral prismatic crystals. Small amounts of hematite are observed sporadically in the quartz (Figs. 6 and 8), or garnet (Fig. 11). Besides these, we meet with fragments of albitised plagioclase (Fig. 12) or fibrous skeleton crystals of hornblende (Fig. 13, H) which show a reddish tint by reflected light, and are also included in the quartz.

The mass rich in hornblende consists of hornblende mainly and small amounts of epidote (Fig. 14). The optical properties of the hornblende agree with those of hastingsite⁽¹⁴⁾, namely,—refractive indices, $\alpha=1.720$, $\beta=1.723$, $\gamma=1.724$ (Na-light, at 28°C.); $2E^\circ.20^\circ$; pleochroism, X..... green with yellowish-brown tint, Y $\doteq$ Z.... dark greenish-blue; absorption $Z^\circ. Y>X$. The maximum extinction angle along the prism zone is about 25° . The optic orientation may be $Z=b$, judging from the appearance of the cleavages. The epidote associated with the hastingsite is pleochroic, having a higher refractive index ($1.774<\gamma<1.778$) than that found in the hornblende diorite mass. The hornblende mass is penetrated by small albite veins in which hastingsite and small amounts of garnet and hematite are included.

Description of the Minerals. Epidote: Prismatic crystals, a few mm. long, were collected showing the following crystal forms: $a(100)$, $c(001)$, $1(20\bar{1})$, $r(10\bar{1})$, $s(20\bar{3})$, $i(10\bar{2})$, $\omega(104)$, $(10\bar{5})$, $n(\bar{1}11)$, $u(210)$, $y(211)$. $c(001)$ and n predominate, followed by a , u , and y .

Hematite: Micaceous hematite of a steel-black colour, metallic luster, and red streaks was found; the largest being 1 cm. in diameter. No reaction for titanium could be detected.

Garnet: Garnet is included mainly in the form of round altered grains about 0.5 mm. in mean diameter. In the fresh part, dodecahedron crystals of a reddish tint are rarely detected.

(14) M. P. Billings, *Am. Mineral.*, 13(1928), 287.

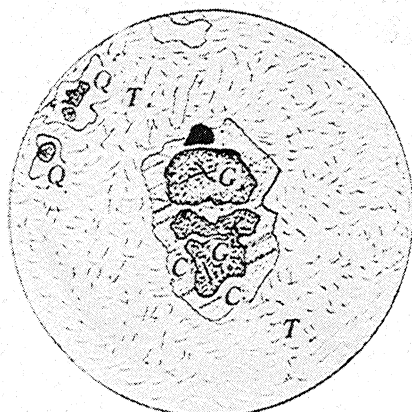


Fig. 3.

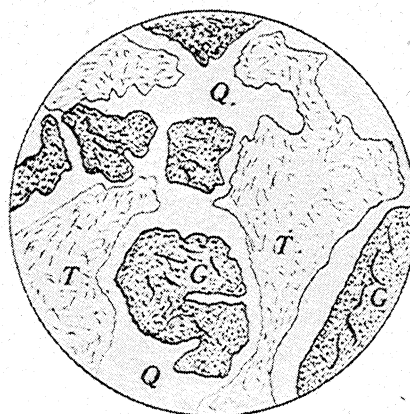


Fig. 4.

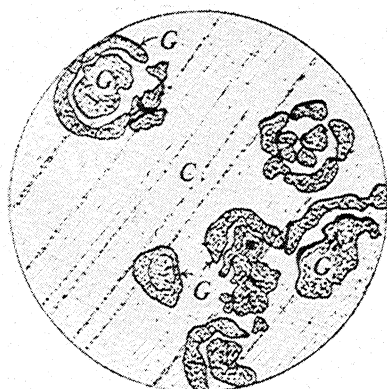


Fig. 5.

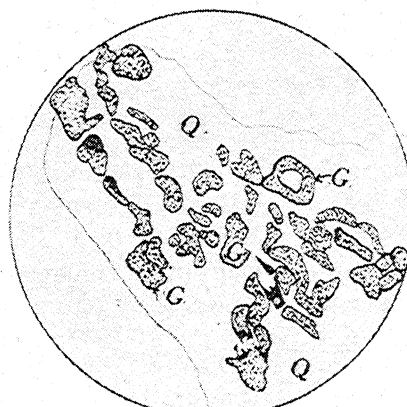


Fig. 6.

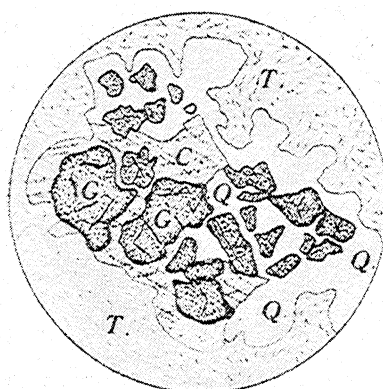


Fig. 7.

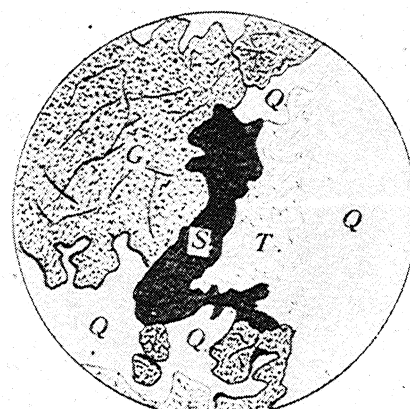


Fig. 8.

Fig. 3.—Fig. 8. ($\times 50$). Q: Quartz, G: Garnet, T: Chlorite (Manganiferous thuringite), C: Calcite, S: Hematite.



Fig. 9.



Fig. 10.

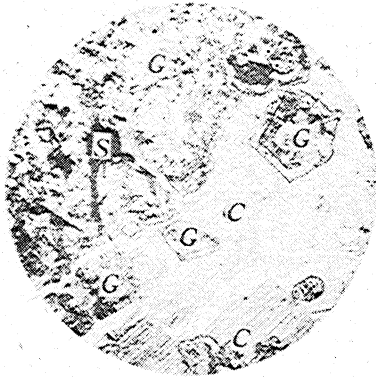


Fig. 11.

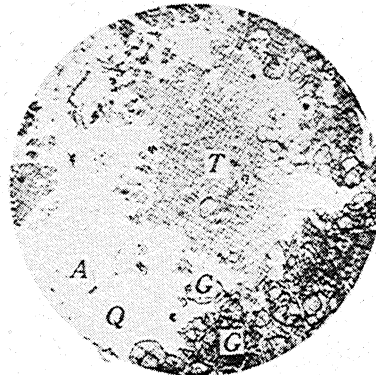


Fig. 12.

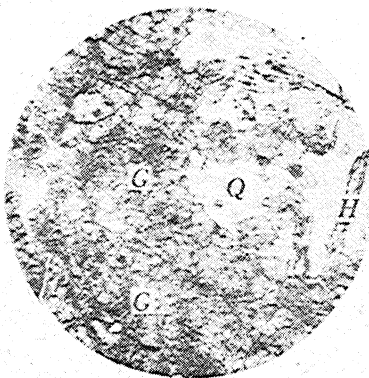


Fig. 13.

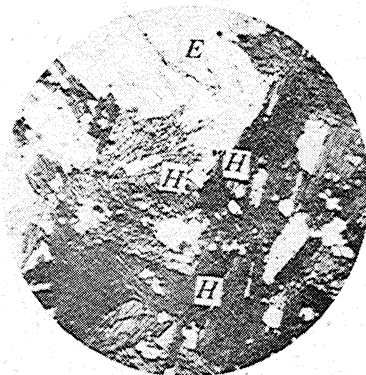


Fig. 14

Fig. 9.—Fig. 14. ($\times 50$). Q: Quartz, V: Chlorite included in quartz showing vermicular appearance, G: Garnet, S: Hematite, C: Calcite, T: Chlorite (Manganiferous thuringite), A: Albite, H: Hornblende (Hastingsite), E: Epidote.

Chlorite: The dark green mass that consists mainly of chlorite on being strongly heated in a blow-pipe flame, melts slightly to a black slaggish magnetic mass at the border. If the pulverized dark green mass is immersed in dilute hydrochloric acid and heated, the chlorite is easily decomposed, leaving colloidal silica behind. The optical constants of the chlorite are as follows: Refractive indices, $\alpha=1.623$, $\beta=1.628$, $\gamma=1.629$, (Na-light, 20°C.); pleochroism, feeble; double refraction, low.

The aggregate was then broken up into small masses of chlorite and grains of garnet. The chlorite was separated from the garnet grains by means of a pincette, and analysed by the basic acetate method after fusing with alkali. The analysis is shown in Table 1, [1]. As seen from the analysis, the chlorite contains a fair amount of manganese, and the analysis almost agrees with that of thuringite with manganese replacing the ferrous iron. The chlorite is thus represented as manganiferous thuringite. J. Orcel showed the chlorite from Colorado in his report as "thuringite mangesifere", giving the analysis shown in Table 1, [2]. The analyses of the manganiferous thuringite of this locality and that of "thuringite mangesifere" shown by J. Orcel, are alike as shown in Table 1, [1] and [2].

The writer took the powder pattern of the chlorite compared it with that of thuringite from Saalfeld, Hartz, Germany, as described by A. H. Hallimond⁽¹⁵⁾. Clear agreement is noted as shown in Fig. 15, (1) and (2) and Table 2, [1] and [2]. No corrections were applied to the readings in Table 2, [1].

Table 1. Chemical Analyses of Manganiferous Thuringite.

	[1]	[2]
	Manganiferous thuringite (Jōdoyama, the Tateyama hot springs, Toyama Prefecture, Japan)	"Thuringite mangesifere" ⁽¹⁶⁾ (Colorado)
SiO ₂	22.24	24.34
Al ₂ O ₃	17.05	16.46
Fe ₂ O ₃	13.38	12.04
FeO	26.26	28.89
MnO	5.42	2.75
CaO	tr.	—
MgO	4.10	5.41
H ₂ O(+)	10.05	9.19
H ₂ O(−)	0.98	0.35
Total	99.48	99.80

(15) A. F. Hallimond, *Mineralog., Mag.*, **25**(1939), 445.

(16) J. Orcel, *Bull. soc. franç. minéral.*, **50**(1927), 75.

Table 2. X-ray Powder Photographs of Thuringite.

[1]			[2]	
<i>I</i>	2 <i>l</i> (cm.)	<i>d</i> (Å.)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å.)
10	1.55	6.63	s	6.80
3	2.27	4.54	w	4.62
8	3.01	3.44	s	3.48
3	3.77	2.77	w	2.78
			vvw	2.65
3	4.09	2.56	m	2.59
			m	2.54
3	4.30	2.44	mw	2.45
3	4.42	2.38	mw	2.42
3	4.67	2.26	mw	2.25
7	5.32	2.00	m	2.00
3	5.67	1.88	w	1.88
			vvw	1.81
			vvw	1.76
			vvw	1.66
8	7.00	1.56	ms	1.55
4	7.20	1.52	w	1.51
3	7.96	1.40	vvw	1.42
4	8.00	1.39	w	1.39
			w	1.33
			vw	1.30

I: Intensity; *d*: Measured Spacing; 2*l*: Distance between two corresponding powder lines measured on the film. [1] Manganiferous thuringite (Jōdoyama, the Tateyama hot springs, Toyama Prefecture, Japan). Unfiltered Co radiation. Camera radius 28.65 mm. [2] Thuringite (Saalfeld, Harz, Germany). After A. F. Hallimond, *Mineralog. Mag.*, **25** (1939), 445.

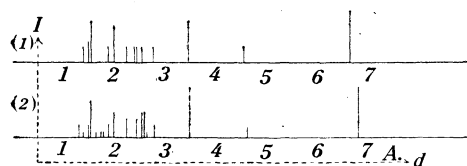


Fig. 15.

- (1) Manganiferous thuringite (Jōdoyama, Japan).
Unfiltered Co radiation. Camera radius, 28.65 mm.
(2) Thuringite (Saalfeld, Harz, Germany).
After A. F. Hallimond: *Mineralog. Mag.*, **25** (1939), 445.

The lengths of lines in this diagram show roughly the relative intensities of the reflections. (*I*: Intensity, *d*: Spacing.)

Chamosite from the Arakawa Mine, Akita Prefecture.

Introduction. Although the chlorites usually occur as minute crystal flakes intimately mixed with other substances (clayey matter, siderite, etc.) in iron ores, in coal measures etc., they are found also in quartz veins etc. as pure aggregates of relatively large crystal flakes. The latter occurrence of the chlorite is chiefly observed in Japan proper.

Occurrence⁽¹⁷⁾. The occurrence has already been noticed of a chlorite that occurs as dark green spherical or cylindrical aggregates (Fig. 16) in quartz veins with prisms of quartz up to 3 cm. in length and in irregular masses of chalcopyrite from the Arakawa mine, Akita Prefecture, Japan.



Fig. 16.

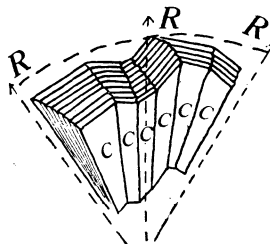


Fig. 17.

C : Cleavage faces.

R : Directions of radial axes.

The cylindrical-shaped aggregate consists of several spherical aggregations arranged in almost a straight line. These aggregates are either radially arranged groups or fan-shaped groups of crystals, tabular on their cleavage faces (Fig. 17). The lamellae are soft and flexible.

Microscopic Observations. Under the microscope, fan-like tufts with radial extinction are observed, including quartz grains or small patches of chalcopyrite. The optical constants of the chlorite—almost uniaxial negative; refractive indices, $\alpha=1.643$ $\beta=\gamma=1.655$ (12.5°C.); pleochroism, $Z \div Y \dots$ green, $X \dots$ pale yellow to pale greenish-yellow; absorption, $X < Z \div Y$. X is almost normal to the cleavage faces. No one has yet reported the detailed and precise optical constants of chamosite.

Chemical Analysis⁽¹⁸⁾. These aggregates of the chlorite were broken up and reduced to a lath-shaped flaky powder, from which the chlorite alone was separated by means of a pincette, and analysed by the usual method. The chlorite was also readily decomposed by hot dilute hydrochloric acid leaving colloidal silica behind⁽¹⁹⁾. The analysis and the molecular proportion agree with the earlier analyses of chamosite, especially that described by A. F. Hallimond⁽²⁰⁾.

(17) About the general occurrence of chamosite: T. Deans, *Geol. Mag. London*, **71**(1934), 49; V. A. Eyles, *Mem. Geol. Survey, Scotland*, (1930), 67; G. V. Wilson, *Mem. Geol. Survey, Scotland*, (1930), 209; A. F. Hallimond, *Mineralog. Mag.*, **25** (1939), 443.

(18) About Chemical analyses of chamosite: C. Doelter, "Handbuch der Mineralchemie," Bd. II, Dritter Teil, 324, Leipzig (1921); C. Hintze, "Handbuch der Mineralogie," Bd. II, 736, Leipzig (1897); E. R. Zalinski, *Neues Jahrb. Mineral. Geol., Beilage Band, A*, **19**(1904), 40; H. Jung, *Chem. Erde*, **6**(1931), 275; A. F. Hallimond, *Mineralog. Mag.*, **25**(1929), 445; J. OrceI, *Bull. soc. franç. minéral.*, **50**(1927), 75; H. Berman, *Am. Mineral.*, **22**(1937), 381.

(19) About acid extraction: T. Deans, *Geol. Mag. London*, **71**(1934), 49.

(20) A. F. Hallimond, *Mineralog. Mag.*, **25**(1939), 446.

Table 3. Earlier Analyses of Chamosite.

	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]
SiO ₂	22.81	25.23	23.54	23.39	25.17	25.21	27.29	19.77	24.9	26.65	25.04	24.50
Al ₂ O ₃	18.06	19.97	18.15	18.64	19.40	20.08	17.13	12.40	15.6	16.14	20.10	16.32
Fe ₂ O ₃	2.58	—	3.67	6.06	—	—	4.06	5.74	7.2	6.69	2.05	7.45
FeO	36.55	37.51	36.84	34.34	41.60	41.31	39.42	31.02	35.0	34.43	35.40	31.46
MnO	—	—	—	—	—	—	—	0.35	0.4	—	—	3.33
CaO	1.49	—	1.62	1.55	—	—	—	3.34	—	—	—	—
MgO	4.28	4.39	1.35	1.44	1.45	1.53	—	3.63	4.6	4.47	4.28	4.59
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O(—)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08	—	—
H ₂ O(+)	11.67	12.90	11.58	11.01	12.38	11.87	13.10	—	12.3	11.42	12.87	11.36
Total	(99.31)	100.00	(96.75)	(96.43)	100.00	100.00	100.00	(88.85)	100.0	99.88	99.74	99.01

[1] Windgälle (Uri), C. Schmidt, *Z. Krist.*, **11**(1886), 600. (TiO₂ 1.11, CO₂ 0.76).

[2] The analysis gives (1), after deducting carbonates, etc. and recalculating to 100%.

[3] Schmiedefeld, Thuringia, E. R. Zalinski, *Neues. Jahrb. Mineral. Geol.*, Beilage Band, **19**(1904), 46.

[4] Same as [3].

[5] The analysis of [3], after deducting CaO, FeO, and recalculating to 100%.

[6] The analysis of [4], after deducting CaO, FeO, and recalculating to 100%.

[7] Schmiedefeld, Thuringia, Loretz, *Z. Krist.*, **13**(1887), 52.

[8] Frodingham, Lincolnshire, A. F. Hallimond, *Mineralog. Mag.*, **25**(1939), 445.

[9] The Frodingham analysis, after deducting the carbonates, etc., and recalculating to 100%.

[10] Schmiedefeld, Thuringia, H. Jung, *Chem. Erde*, **6**(1931), 275.

[11] Hayanges, Lorraine, N. S. Kurnakov, V. V. Chernykih, *Mem. soc. russe. minéral.*, ser. 2, **55**(1926), 183-194.

[12] Chamosite from the Arakawa mine, Akita Prefecture.

The formula of the chamosite from this locality is represented as 2.9 (Fe^{II}, Mn, Mg) · 1.0 (Al, Fe^{III}) · 2.0 SiO₂ · aq. and agrees perfectly with Hallimond's formula⁽²¹⁾ of 3 RO · R₂O₃ · 2SiO₂ · aq. An important characteristic in this case is that manganese replaces a part of the ferrous iron, that is, the chlorite is given as manganiferous chamosite. The earlier chemical analyses and formulae of chamosite are shown in Tables 3 and 4 respectively.

Table 4. Chemical Formulae of Chamosite.

Tschermak	Sp ₄ At ₃ At ₃ '
E. R. Zalinski	H ₆ (Fe ^{II} , Mg) ₃ Al ₂ Si ₂ O ₁₃
H. Jung	5 Al ₂ O ₃ · 15 (Fe ^{II} , Mg)O · 11 SiO ₂ · 16 H ₂ O
H. Berman	n = 5.5, p = 1.2, Mg/Fe ^{II} = 0.09
A. F. Hallimond	3 RO · R ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · aq.

(21) A. F. Hallimond, *Mineralog. Mag.*, **25**(1939), 446.

X-ray Powder Photographs⁽²²⁾ (Fig. 18, (3)). H. Jung⁽²³⁾ found that the powder photographs of chamosite and thuringite differ from each other. Later Hallimond⁽²⁴⁾ noticed that powder photographs of most of

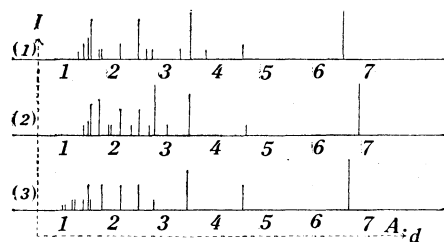


Fig. 18.

- (1) Chamosite (Dairissikō, Rinkō Prefecture, Tūka Province, Manchoukuo).
Unfiltered Fe radiation.
Camera radius 30.28 mm.
- (2) Chamosite (Dairissikō, Rinkō Prefecture, Tūka Province, Manchoukuo).
Unfiltered Fe Radiation.
Camera radius 28.65 mm.
Presented by Mr. Sakurai.
- (3) Chamosite (The Arakawa mine, Japan).
Unfiltered Co radiation.
Camera radius 28.65 mm.

The length of lines in this diagram show roughly the relative intensities of the reflections. (*I*: Intensity, *d*: Spacing.)

the chlorites belong to a type called the normal chlorite type, whereas those of the three species, chamosite, amesite, and cronstedite differ from each other and also from the normal chlorite type.

Generally speaking, in powder photographs of chlorites, we see chiefly three powder lines A, B, C, ($d_A=7.04-6.72$ A., $d_B=4.68-4.49$ A., $d_C=3.53-3.41$ A.) and a group of powder lines ($d=1-3$ A.). Certain differences are always noticed in every powder photograph of chlorites of different species and even of the same species, for example, the lack or presence of some weak powder lines or certain differences in the intensities and measured spacings of the powder lines. In a general investigation of powder photographs of all the chlorites, in most cases, the A and C lines are very strong, while the intensity of the B line is variable (even in patterns of the same species) and the measured spacings represented from these three lines are not constant. The differences in these measured spacings are as follows: $d_A=7.04-6.72$ A., $d_B=4.68-4.49$ A., $d_C=3.53-3.41$ A. (after A.F. Hallimond). Some differences are also seen in the grouping of the powder lines ($d=1-3$ A.). According to Hallimond, these differences, however, are not sufficient to enable precise discrimination of every chlorite and because of this the x-ray powder photograph of almost every chlorite is grouped into a type called normal chlorite type. As the x-ray powder patterns of the three species, chamosite, amesite, and cronstedite, show marked differences from each other and also from that of the normal chlorite type, in the grouping of powder lines ($d=1-3$ A.), only these three chlorites are discriminated by x-ray powder photographs. In Table 5, the differences between the powder photographs of chamosite and those of normal chlorite are shown. The measured spacings of powder photographs of chamosite from the Arakawa mine, shown in Table 6, agree

(22) About x-ray powder photographs of chamosite. L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **16**(1930), 578; R. C. McMurchy, *Z. Krist.*, **88**(1934), 420; A. N. Winchell, *Amer. Mineral.*, **13**(1928), 161.

(23) H. Jung und E. Köhler, *Chem. Erde*, **5**(1930), 182; H. Jung, *Chem. Erde*, **6**(1931), 275.

(24) A. F. Hallimond, *Mineralog. Mag.*, **25**(1939), 462.

with those of chamosite, given by Hallimond. No corrections were applied to the readings in Table 6, [1], [2], [3].

Table 5. Differences Between X-ray Powder Photographs of Chamosite and Those of the Normal Chlorite Type (after A. F. Hallimond).

d (A.)	Chamosite	Normal chlorite type	d (A.)	Chamosite	Normal chlorite type
2.63-2.65	+	—	2.10	+	—
2.57-2.59	—	+	2.00	—	+
2.54-2.55	—	+	1.86-1.90	—	+
2.42-2.38	—	+	1.81-1.83	—	+
2.25-2.29	—	+	1.37-1.39	—	+

+ shows the reflection from the net planes having corresponding spacings.
— shows almost absence of this reflection.

Table 6. X-ray Powder Photographs of Chamosite.

[1]			[2]			[3]			[4]	
I	$2l$ (cm.)	d (A.)	I	$2l$ (cm.)	d (A.)	I	$2l$ (cm.)	d (A.)	I	d (A.)
10	1.74	6.49	10	1.63	6.82	10	1.55	6.62	vvs	6.98
3	2.61	4.53	2	2.42	4.61	5	2.27	4.54	m	4.53
2	3.12	3.80	—	—	—	—	—	—	—	—
10	3.42	3.47	8	3.21	3.50	8	3.00	3.47	s	3.51
2	3.59	3.31	—	—	—	—	—	—	—	—
2	4.33	2.76	2	3.69	3.06	2	3.75	2.78	—	—
—	—	—	10	4.07	2.78	—	—	—	—	—
2	4.53	2.65	2	4.23	2.68	—	—	—	w	2.66
8	4.82	2.50	5	4.54	2.51	5	4.18	2.50	m	2.48
—	—	—	2	4.89	2.34	—	—	—	—	—
3	5.71	2.13	5	5.41	2.13	5	4.95	2.14	w	2.12
—	—	—	2	5.93	1.96	—	—	—	—	—
—	—	—	2	6.15	1.89	—	—	—	—	—
2	7.08	1.75	7	6.79	1.73	5	6.10	1.77	w	1.74
2	7.28	1.71	—	—	—	—	—	—	—	—
8	8.16	1.55	6	7.66	1.56	2	7.03	1.56	ms	1.55
4	8.38	1.52	3	7.87	1.53	5	7.20	1.52	m	1.52
3	9.12	1.41	2	8.52	1.43	2	7.45	1.48	—	—
—	—	—	—	—	—	2	7.85	1.42	mw	1.42
—	—	—	—	—	—	2	9.10	1.26	w	1.32
—	—	—	—	—	—	2	9.84	1.18	—	—
—	—	—	—	—	—	1	11.65	1.05	—	—
—	—	—	—	—	—	1	12.84	1.01	—	—

[1] Chamosite (Dairissikō, Tūka Province, Manchoukuo). Unfiltered Fe radiation. Camera radius 30.28 mm.

[2] Chamosite (Dairissikō, Tūka Province, Manchoukuo). Unfiltered Fe Radiation. Camera radius 30.28 mm. (Presented by Mr. Sakurai).

[3] Chamosite (The Arakawa mine, Japan). Unfiltered Co radiation. Camera radius 28.65 mm.

[4] After A. F. Hallimond, Mineralog. Mag., **25**(1939), 462, Fig. 1.

I : Intensity; d : Measured spacing; $2l$: Distance between two corresponding powder lines measured on the film.

Oscillation Photographs. For oscillation photographs, unfiltered Mo radiation with 35–45 kv. and 15 ma. is used. The exposure is about 2 hours for each experiment.

Experiment 1: The oscillation photograph was taken by mounting a narrow bundle of slender flakes that were separated from the aggregates and made to oscillate about the fibre axis, as shown in Fig. 19. On the

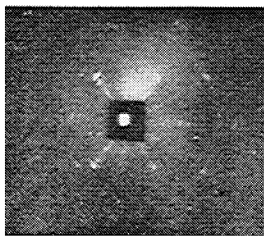


Fig. 19.

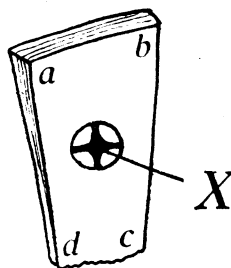


Fig. 20.

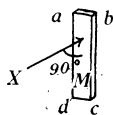
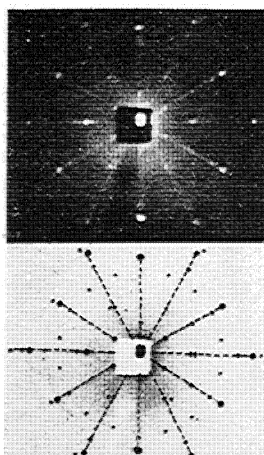
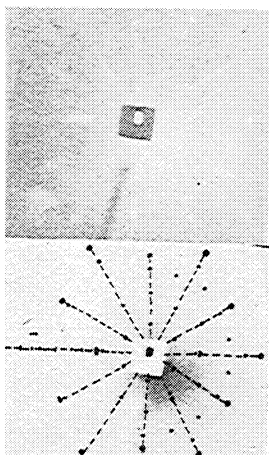


Fig. 21.

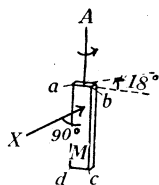


Fig. 22.

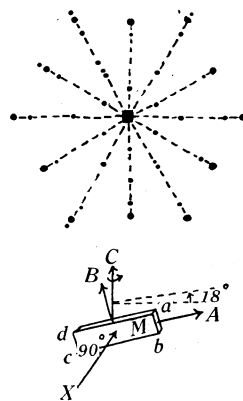


Fig. 23.

photograph, arc-shaped diffused spots arranged almost concentric to the centre of the photographic plate are recognized showing "a fibre photograph" (Fig. 19), consequently the bundle is a somewhat radial aggregate of slender crystal flakes. The measured spacing along the fibre axis nearly coincides with b_0 (orthohexagonal axis) in the chlorite structure.

Experiment 2: A narrow thin tabular cleavage flake (Fig. 20) was carefully separated from the aggregates and mounted on the camera, the direction of the elongation of the slender flake coinciding with that of the oscillating axis. The x-ray beam is then directed perpendicular to the cleavage plane of the stationary flake. The photograph thus obtained is as shown in Fig. 21. Spots are seen arranged on the 6-th radiating band. The arrangement and blackening show apparent 6-th symmetry. (Fig. 21)

Experiment 3: The flake, mounted as in experiment 2, is made to oscillate 18° to one side giving the photograph shown in Fig. 22. It is notable that the pattern coincides almost perfectly with the photograph as obtained in experiment 2. The measured spacing along the direction of the oscillation axis is 9.36–9.37 Å, coinciding with b_0 (orthohexagonal axis) in the chlorite structure (Fig. 22).

Experiment 4: The flake, mounted as in experiment 2, is made to turn 60° in a plane perpendicular to the direction of the x-ray beam. From this position, the flake is made to oscillate 18° to one side, giving the photograph shown in Fig. 23, which also coincides perfectly with the photographs obtained in experiments 2 and 3 (Fig. 23).

Experiment 5: The flake, mounted as in experiment 2, is made to turn 90° in a plane perpendicular to the direction of the x-ray beam, and from there the flake is oscillated 18° to one side, resulting in the pattern shown in Fig. 24. The measured spacing along the direction of the oscillation axis is 5.37–5.41 Å, coinciding with a_0 (orthohexagonal axis) in the chlorite structure. Although the photograph, at a glance, differs from those obtained in the preceding experiments, when it is turned sideways, it agrees almost perfectly with the photographs obtained in the preceding experiments.

These experiments are summarized as follows:

(1) There are no differences between the photograph obtained in experiment 2 and the photograph obtained oscillating the flake, mounted first as in experiment 2, to one side from the original position where the cleavage plane of the flake is perpendicular to the x-ray beam.

(2) A flake, mounted with its flat plane perpendicular to the x-ray beam, is made to oscillate 18° to one side from the original position, and the oscillation photograph is taken. The flake is next turned at a certain angle in a plane perpendicular to the direction of the x-ray beam and made to oscillate 18° to one side from that position, and an oscillation photograph is taken. These two photographs agree with each other provided that one of them turns at the angle just mentioned.

Experiment 6: As diagrammatically shown in Fig. 25, the flake is turned 45° from the original position in experiment 5, and from that new position, the flake is made to oscillate 18° , giving the photograph shown in Fig. 25. On the left-hand side half, facing the emitted direction of the x-ray beam, clear spots are seen, whereas on the right half, somewhat arc-shaped diffused spots are seen arranged concentric to the center of the photographic plate. Next, the flake is made to oscillate 18° from the position, as shown in the diagram, Fig. 26. The position is symmetrical with the original position shown in Fig. 25, about a plane which

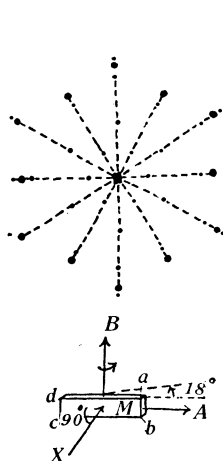


Fig. 24.

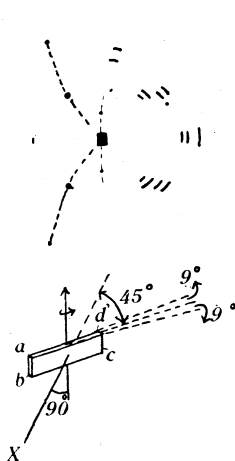


Fig. 25.

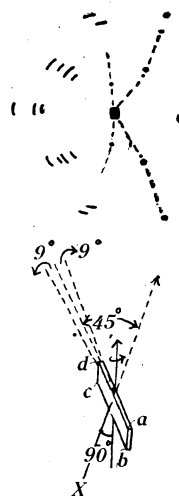


Fig. 26.

contains the oscillation axis and is perpendicular to the photographic plate. The oscillation photograph thus obtained is shown in Fig. 26, being reversed, the left being right here, as compared with the photograph in Fig. 25.

Experiment 7: The flake is set with its cleavage plane parallel to the direction of the x-ray beam, its elongation coinciding with the oscillation axis. From this position, the flake is made to oscillate 18° to one side, resulting in the photograph shown in Fig. 27, in which some of the spots are arranged in a layer-line (Bernal curves), while other spots are diffused and irregularly distributed.

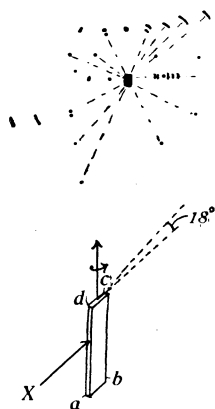


Fig. 27.

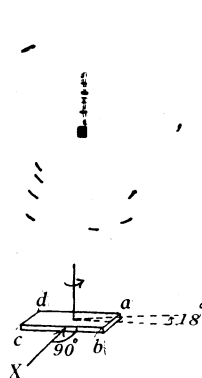


Fig. 28.

Experiment 8: The flake is made to oscillate 18° about a direction perpendicular to the cleavage face, and the directed x-ray beam is parallel to the cleavage face, as shown in Fig. 28. The photograph thus obtained is shown in Fig. 28, in which most of the spots are diffused and distributed at random, except a few spots with $\xi=0$ on Bernal curves. Of these, two

intense spots with $\xi=0$ (Bernal curves) show spacing of about 7 Å. on Bernal net, which is near $1/4$ of c_0 in the structure of the chlorites. In all the preceding photographs, faint concentric ring reflections are always observed, corresponding to the x-ray powder photographs.

After these experiments, the flake was examined under the microscope. The appearance of the flake under the microscope is uniform, an optic elasticity axis X being almost perpendicular to the cleavage and the axial angle almost 0° to nearly 5° , but in parts somewhat differently orientated aggregates or small fibrous aggregates are seen in the flake. The characteristic x-ray photographs as obtained by the writer from the cleavage flake of chamosite were taken by Linnik, Hutton, and Hendricks with other minerals as members of the stilpnomelane group, heated mica and kaolinite etc.

Hutton⁽²⁵⁾ took the characteristic Laue photographs and unusual 15° oscillation photographs from members of the stilpnomelane group being made by oscillating about an axis in the c-plane, using iron and cobalt radiations. The Laue photographs show almost complete asterism with 6-fold symmetry. According to Hutton, the following explanations are given about the characteristics observed in these photographs; that is, the structures of these minerals are built up with distorted and disorientated mica sheets. In the structures of these minerals two-dimensional super lattices are present, and he noticed that "in the oscillation photographs obtained, the intense sub-lattice reflections are spread out along Debye-Scherrer curves and the weak super lattice spots in the c-axis oscillation photographs show smearing along the direction of the row-lines. The effect of the former indicates some disorientations of the sub-units and the effect of the latter could be produced by lack of perfect regularity in the packing of the sub-units and in the case of Laue photographs asterism would result."

Linnik⁽²⁶⁾ obtained an x-ray photograph from the heated cleavage flake of mica with copper radiation incident at the normal angle to the cleavage plane. He explained that such a cleavage flake is built up with many plates, parallel to the original cleavage surface but incorrectly spaced and that a system of spectra corresponding to a series of two-dimensional lattices is then produced in the x-ray photograph, obtained from the heated mica cleavage flake as above.

Hendricks⁽²⁷⁾ took the characteristic Lauegram with the cleavage flake of kaolinite using general radiation from an x-ray tube with a tungsten anticathode showing almost complete asterism with 6-fold symmetry. He also obtained the x-ray photographs in two cases from the kaolinite crystal, that is, in one case, the photograph is made with the stationary crystal of the kaolinite vertical and a partially monochromatic beam of MoK passing through the crystal normal to the cleavage surface and in the other, 30° oscillation photograph is made with the same crystal being placed first in the same orientation as in the former case and oscillated about an axis in the cleavage plane, and he noticed that these

(25) C. O. Hutton, *Mineralog. Mag.*, **25**(1938), 172.

(26) W. Linnik, *Nature*, **123**(1929), 604.

(27) S. B. Hendricks, *Z. Krist.*, **71**(1929), 269.

two photographs are almost identical, and are symmetrical having radial streaks with spots on them, showing apparent 6-fold symmetry. These photographs are quite similar to the photographs with the cleavage flake of chamosite obtained by the writer and also, as already noticed by Hendricks, to the x-ray photograph obtained by Linnik. Hendricks also obtained the x-ray photographs from heated or unheated cleavage flakes of mica and examined them.

According to Hendricks, the characteristics of the x-ray photographs, obtained from the cleavage flakes of kaolinite and heated mica, are not explained as a diffraction pattern of the x-ray beam from a number of superimposed two-dimensional gratings as postulated by Linnik but they are fully explained as a diffraction pattern from a characteristic micaceous crystalline aggregate, in which individual fragments are orientated at a small angle (as much as 5 degrees in this case) but are unaccompanied by the rotation about the normal to the cleavage surface.

From the above reference, it is noticed that the characteristic x-ray photographs, obtained from the cleavage flake of the chamosite by the writer, are the same type as those obtained from that of the kaolinite by Hendricks, and are fully accounted as a diffraction pattern from the characteristic crystalline aggregate explained by Hendricks as abstracted above.

Lastly the gitter constants of the chamosite are compared with those of the chlorites already obtained by other investigators shown in Table 7.

Table 7. Gitter Constants of Chlorites.

	[1] Pennine (Pauling) (A.)	[2] (McMurphy) (A.)	[3] Leuchten- bergite (Mada- gascar) (A.)	[4] Pro- chlorite (Mada- gascar) (A.)	[5] Clino- chlore (Man- choukuo) (A.)	[6] Daph- nite (A.)	Chamosite (The Ara- kawa mine, Japan) (A.)
a_0	5.2- 5.3	5.304- 5.352	5.35	5.38	5.36	5.40	5.37-5.41
b_0	9.2- 9.3	9.187- 9.270	9.18	9.20	9.24	9.36	9.36-9.37
c_0	14.3-14.4	28.306-28.582	28.76	28.75	28.85	28.2*	—
β	96°50'	97°8'40"	—	—	—	—	—

* Spacing perpendicular to (001).

[1] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **16**(1930), 578.

[2]-[4] R. C. McMurphy, *Z. Krist.*, **88**(1934), 420, SB III (1936), 156 (leuchtenbergite, sheridanite, prochlorite, etc.)

[5] K. Omori, *J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, **21**(1939), 177 (in Japanese).

[6] A. F. Hallimond, *Mineralog. Mag.*, **25**(1939), 463.

A Species of Iron-rich Hydrous Silicate ("Lembergite") in Tertiary Iron Sand Beds.

Introduction. A number of iron sand beds were found in the Tertiary of Japan.

(1) Nasino, Oide-mura, Natori-gun, Miyagi Prefecture.

(2) Irisugawa, Sinti-mura, Tone-gun, Gunma Prefecture.

(3) Saruhasi, Tomihama-mura, Kita-katura-gun, Yamanashi Prefecture.

- (4) Kihado, Heki-mura, Ōtu-gun, Yamaguti Prefecture.
- (5) Ku-mura and Kōnan-mura, Kakeigawa-gun, Simane Prefecture.

The geological and mineralogical characteristics of these iron ore deposits are as follows:—

Geological Observations. (I) *Nasino, Oide-mura, Natori-gun, Miyagi Prefecture.* Tuffaceous rocks (tuff, tuffaceous sandstone, tuffaceous conglomerate, brecciated tuff) prevail in the entire neighbourhood of Oide-mura, Natori-gun, Miyagi Prefecture, the southern area of which is partly overlapped by a basalt flow.

These ore bodies are locally distributed in the tuffaceous rocks, near Nasino, as somewhat irregular shaped masses. In an outcrop clearly observed along a small valley on the eastern side of Nasino, an ore bed was found embedded in tuffaceous rocks, partly conformably and partly unconformably stratified with sharp boundaries to the upper and lower rock facies. Along the upper horizon of the ore bed, a fossiliferous tuffaceous conglomerate (or tuff breccia) and a glauconite(*grünerde*?)-bearing pumice tuff (or tuff breccia, or tuffaceous conglomerate) are found with irregular stratifications. The dip and strike as measured from a plane between a tuffaceous sandstone (or tuff) and a thin bed of conglomeratic tuff are N 60° W; 30° E near the outcrop mentioned above.

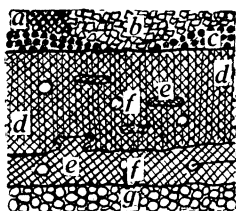


Fig. 29.

The ore is, macroscopically, a fairly loose black tuffaceous magnetite-sandstone (partly conglomeratic), consisting of crystal grains of magnetite, quartz, and pyroxene cemented by a dark green earthy mineral. Round gravels, about 2–3 cm. in diameter, of black volcanic rocks, pale greenish-coloured shale, and quartzite are sporadically found, covered by a dark green earthy mineral. The dark green tuffaceous sandstone is often found intercalating in the ore body. Usually, the ore, when exposed to sun-light tarnishes to a brownish tint, which must be caused by the tarnish of a

greenish-coloured mineral included in the iron sand bed.

The rock facies near the ore body is as shown in Fig. 29.

- (a) Glauconite(*grünerde*?)-bearing pumice tuff or tuffaceous sandstone.
- (b) Glauconite(*grünerde*?)-bearing conglomeratic pumice tuff containing pebbles of (a).
- (c) Brownish-green, magnetite bearing tuffaceous sandstone.
- (d) Black tuffaceous magnetite-sandstone (main ore body).
- (e) Greenish-black tuffaceous sandstone.
- (f) Pebbles of pale greenish coloured quartzite.
- (g) Conglomerate (tuffaceous).

(II) *Irisugawa, Sinti-mura, Tone-gun, Gunma Prefecture.*

Near Irisugawa, Sinti-mura, Tone-gun, Gunma Prefecture, tuffaceous rocks (white tuff, green tuff, tuffaceous sandstone, tuffaceous conglomeratic sandstone, and tuff breccia) prevail, intruded by small masses of olivine basalt. Along the upper horizon of the tuffaceous rocks, tuffaceous magnetite-sandstone (the ore body) is stratified almost horizontally, showing a ring-shaped outcrop at the middle of a hill near Irisugawa. Under the ore body, tuff, brown shale, a thin brown coal seam, and tuffaceous coarse-grained sandstone are observed. The ore body is a black (or brownish) hard compact tuffaceous magnetite-sandstone, showing no marked conglomeratic part, including only a few round gravels, about 5 cm. in mean diameter, covered by thin films of a dark green earthy mineral, which tarnishes to a brownish colour on exposure to the sun. Small lenticular masses of yellowish-brown, green, dark green, and white tuffaceous sandstone, consisting of sand grains cemented by a dark green mineral as described in detail in the section on the microscopic observations, are held in the iron sand bed along the bedding plane.

(III) *Saruhasi, Tomihama-mura, Kita-katura-gun, Yamanasi Prefecture.*

The area near Saruhasi, Yamanasi Prefecture, mainly consists of Tertiary sedimentaries, associated with tuff breccia, agglomerate, intruded breccia, andesite, and olivine basalt, showing an almost constant strike and dip of N 60°–70° W; 60°–70° N.

Lava flow (porous augite andesite).

T₁ Alternations of sand and gravel.

T₂ Conglomerate (alternating with thin beds of sandstone, conglomeratic sandstone, and sandy shale).

T₃ Conglomerate. *Zone of Ostrea gigas* THUNBERG. Brown coal seams. Iron sand beds. Augite basalt. Agglomerate. Tuff breccia. Intruded breccia.

T₄ Tuff. Tuffaceous sandstone. Green tuffaceous conglomeratic sandstone.

T₅ Hard sandstone. Hornfels. Quartzite.

Lava flow (Saruhasi Lava): The lava is a porous augite andesite, overlapping only the southern side of the Katura-gawa, showing beautiful columnar joints only along its southern cliff.

T₁ is an alternating bed of sand and gravel, which is mostly composed of sub-angular pebbles of volcanic rocks and pieces of coaly wood (partly limonitized), permeated by iron ochre at several localities. It unconformably overlaps the lower rock formation. False bedding predominates.

T₂ is mainly a thick, reddish conglomerate, alternating with thin (about 0.5 m.), gray, or blackish-gray, or brownish beds of sandstone, showing an almost constant dip of 70° N and a strike of N 70°–60° W. The conglomerate is composed of round gravels of quartzite, hard sandstone, diorite, etc. (all about 10 cm. in diameter).

T₃ corresponds to the lower horizon of the T₂ horizon mentioned above. It consists in the main of a conglomerate (finer than that found in T₂), with sandstone, sandy shale, conglomeratic sandstone (gray, yellowish-gray, reddish-gray), brown coal seams, and zone of *Ostrea gigas* THUNBERG. Along the base of T₃ a dark green characteristic conglomerate called "mame" (beans) is distributed which is composed of very round bean-like pebbles, cemented mainly by a dark green earthy mineral. Iron sand beds are locally distributed in this bean-like conglomerate as subparallel, somewhat irregular thin lens-shaped masses, with sharp boundaries, and variable thickness. Along the lowest horizon of T₃, a thin basalt sheet is extensively distributed, presenting various aspects, the minerals held being plagioclase, augite, and magnetite. The rocks described as tuff breccia, agglomerate, and intruded breccia show reddish-brown, or greenish-gray, or blackish-gray colour, or mixtures of these colours. They consist of angular breccias of greatly altered andesite or basalt, quartzite, and sandstone, cemented by andesitic matter, showing under the microscope, flow structure in the cementing part. Large blocks of the undermentioned green conglomerate of T₄ are caught in the intruded breccia.

T₄ is an alternation of beds of pale grayish-white tuff and sandy shale above, and of beds of hard sandstone and conglomerate below, extending to N 60°–70° W, dipping 60°–70° N. This hard sandstone is mostly greenish-gray to gray alternating partly with brown tuffaceous sandstone or red cherty sandstone. The hard conglomerate is composed of subangular pebbles of medium-sized grains of green cherty sandstone.

T₅ includes quartzite, hornfels, graphite phyllite, and greenish-gray to black hard sandstone and darkish-green to gray conglomerate, extending to N 70°–90° W, with a steep dip of 70°–90° either N or S, and belonging to an old Palaeozoic formation.

(IV) *Kihado, Heki-mura, Ōtu-gun, Yamaguti Prefecture.*

In the neighbourhood of Kihado, Heki-mura, Ōtu-gun, Yamaguti Prefecture, Tertiary formations prevail, namely,

T_1 Gray of white or red $\left\{ \begin{array}{l} \text{tuff,} \\ \text{tuffaceous conglomeratic sandstone,} \\ \text{tuffaceous sandstone,} \\ \text{tuffaceous shaly sandstone.} \end{array} \right.$

T_2 Alternation of $\left\{ \begin{array}{l} \text{tuffaceous conglomerate or sandstone or tuffaceous sandstone} \\ \text{or tuffaceous shaly sandstone and thin beds of brown coal or} \\ \text{coaly tuffaceous sandstone.} \end{array} \right.$

T_3 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Conglomerate.} \\ \text{Conglomeratic sandstone.} \\ \text{Thin beds of tuffaceous coaly conglomeratic sandstone.} \\ \text{Conglomeratic tuffaceous magnetite-sandstone}^{(28)}. \\ \text{Tuffaceous magnetite-sandstone.} \end{array} \right\}$ (false beddings).

T_4 Alternation of $\left\{ \begin{array}{l} \text{coarse tuffaceous conglomerate}^{(29)} \text{ with large natural coals,} \\ \text{composed mainly of pebbles of volcanic rocks and quartzite} \\ \text{tuffaceous} \left\{ \begin{array}{l} \text{sandstone,} \\ \text{shaly sandstone,} \\ \text{sandy shale (partly fossiliferous),} \\ \text{conglomeratic sandstone.} \end{array} \right. \end{array} \right.$

The iron sand bed is found in conglomerate as small and almost parallel lenticular masses with sharp boundaries. In an outcrop clearly observed along the coast, north of the station of Kihado, the upper part of the iron sand bed is in contact with a thin brown coal seam (5–10 cm. thick) or with tuffaceous sandstone (partly conglomeratic). The ore body, horizontally, transits somewhat abruptly to a conglomerate without any magnetite grains, showing variable strikes, dips (for example, N 20° E, 10° N; NS, 10° W; N 30°–40° W, 10° S, etc.) and thicknesses. The iron sand bed and rock formation under it are penetrated by small calcite veins, carrying small pieces of pyrite or chalcopyrite, which often impregnate the iron ore bed as small crystal grains. The ore body is, macroscopically, a dark green conglomeratic magnetite-sandstone, or dark green tuffaceous magnetite-sandstone, composed of fine grains of magnetite, augite, feldspar, and round gravels of volcanic or sedimentary rocks about 1–0.5 cm. in diameter, all of which are cemented by a dark green earthy mineral.

(V) *Ku-mura and Kōnan-mura, Kakeigawa-gun, Simane Prefecture.*

The geological observations in the neighbourhood of Ku-mura, Simane Prefecture are summarized as follows:—

T_1 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Sandstone. Conglomerate.} \\ \text{Limonite sandstone.} \\ \text{Limonite conglomerate.} \\ \text{Limonite bed.} \\ \text{Gray sandy shale.} \end{array} \right. \left(\begin{array}{l} \text{Limonite veins.} \\ \text{Limonite concretions} \\ \text{(sphere, rode and other} \\ \text{irregular shapes).} \end{array} \right)$

(28) Very similar to the conglomerate at Saruhasi ("mame").

(29) Fossiles are rarely found; but their species are not yet determined.

T_2	{ Brownish-gray sandstone (partly conglomeratic). Thin limonite sandstone. Hard fossiliferous sandstone.	{ Alternation of iron sand beds, brownish-gray sandstone (partly conglomeratic) and thin limonite sandstone.	{ Conglomerate with large pebbles. Conglomeratic sandstone. Sandstone. Iron sand bed. Dark greenish-gray to gray sandstone. Grayish-green tuffaceous sandstone.

As shown above, this rock formation is classified into two main zones. The upper zone (T_1) is characterized by limonite, which cements the grains of sandstone or conglomerate, and is partly found as the somewhat enriched part being parallel to the bedding plane (limonite beds) or cutting the plane (limonite veins), or is found partly as concretions. False beddings predominate, and various, oddly-shaped

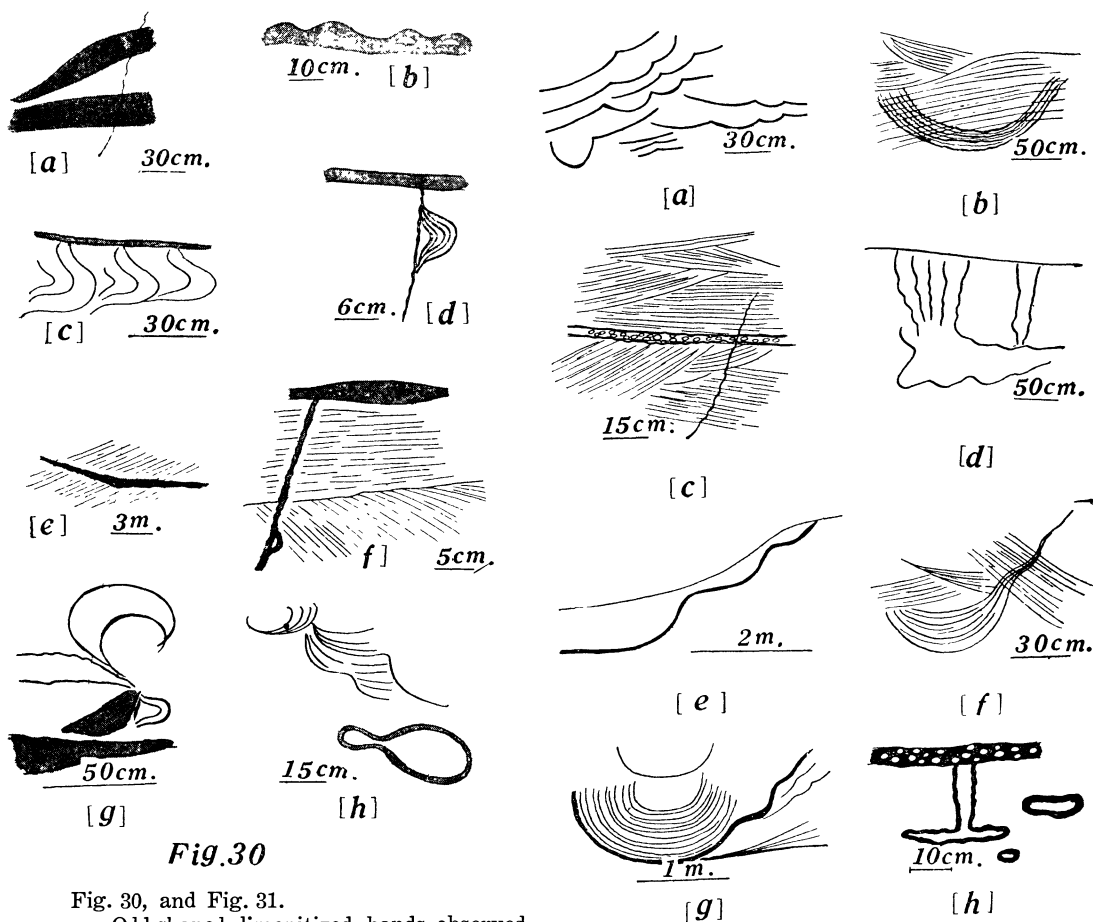


Fig. 30, and Fig. 31.

Odd-shaped limonitized bands observed in the Tertiary sandstone at Ku-mura, in Simane Prefecture.

Fig. 31

limonitized bands are observed, some of which are shown in Figs. 30, 31. In the lower zone (T_2) thin limonitized beds, about 1 to 2 cm. thick, are found locally, alternating with brownish-gray sandstone, but showing a more regular alternation comparing with the limonitized zones in the upper part. False beddings do not predominate here.

A very hard fossiliferous sandstone (EW in strike, 10° N in dip) is locally distributed, alternating with a loose, brownish-gray sandstone. In the latter fossils are also rarely found, being replaced partly or wholly by limonite. Iron sand beds are also locally distributed near Koganeyama and Hatadani. The formation that accompanies the main iron sand beds is an alternation of conglomerate with very large pebbles (20–30 cm. in mean diameter), and sandstone and a grayish-green tuffaceous sandstone. The dip and strike of these iron sand beds are N 70°–80° E; 10°–20° N. Natural coal is also found in the iron sand beds. In the iron sand beds in Hatadani, network veins of calcite, crusts or oolites of opal, and silicified woods are found. As stated above, magnetite grains are concentrated locally, forming iron sand beds, but in the sedimentaries of the lower zone, magnetite grains are extensively contained. The iron sand beds at Anedani are somewhat irregular masses at the upper part of the lower zone (T₂). The ore bodies are stained by limonite, and pieces of brown carbonized plants, silicified woods, crusts or oolites of opal are detected in the ore bodies.

(VI) Geological ages.

As just mentioned, fossiliferous zones accompany the iron sand beds of Saruhasi, Kihado, and Ku-mura. The fossils have been determined by Dr. Y. Otuka, of Geological Institute, Imperial University, Tokyo, as follows:—

Saruhasi:

Ostrea gigas THUNBERG (Lowest pliocene).

Kihado:

<i>Acila mirabilis</i> var. <i>ashiyaensis</i> (NAGAO)	} (Concentrated partly in tuffaceous sandy shale)
<i>Venericardia subnipponica</i> NAGAO	
<i>Polinices euspira ashiyaensis</i> NAGAO	

(Upper oligocene)

Ku-mura:

<i>Dosinia</i> sp. (aff. <i>nomurai</i> OTUKA)	} (Middle miocene)
<i>Maktra</i> sp.	

Judging from the relation between the horizons of the iron sand beds and the fossiliferous zones and the ages of the latter, as mentioned above, all the above three iron sand beds were formed during middle miocene.

(VII) Summary of the geological observations.

The foregoing geological observations may be summarized as follows:

(1) The ore bodies are always enclosed in tuffaceous rocks (tuffaceous sandstone, tuffaceous conglomerate, or tuff) as subparallel and somewhat irregular small lens-shaped masses with sharp boundaries, extending to the bedding planes.

(2) The ore body is a part of the tuffaceous rocks, that is, mainly black tuffaceous magnetite rocks, which are usually composed of small grains of magnetite, feldspar, and augite, and round pebbles of volcanic rocks, quartzite, sandstone etc., and all of them are mainly cemented by greenish-coloured (dark green or dirty green) earthy minerals.

(3) The ore bodies are always somewhat greenish-coloured (dark green or dirty green) masses, owing to the presence of intimately associated greenish-coloured earthy minerals, which often tarnish to a brownish colour after exposure to sun-light, and the greenish-coloured (dark green or dirty green) tuffaceous sandstone or conglomerate is always found accompanying the ore bodies.

(4) The ore bodies are often penetrated by very narrow veins of calcite, with pyrite or chalcopyrite. Calcite also forms the binding material for

the mineral grains of the iron ore. Silicified woods, natural carbons, limonitized plants or fossils, brown coal seams, and nodules of limonite are often found near the iron sand beds.

(5) From the fossils found in the beds accompanying the iron sand beds in a number of localities, most of the ore beds seem to have been formed during middle miocene.

(6) The iron sand beds in the Japanese Tertiary, are sediments of shallow sea or lagoon area, and most of them have been deposited during middle miocene.

Microscopic Observations. (I) *The ore from Nasio, Miyagi Prefecture* (Fig. 32): This ore is mostly magnetite (M) (0.2 mm. in mean diameter) and augite grains (A) cemented by volcanic glass (S) and a minute green mineral. The augite grains are replaced partly by volcanic

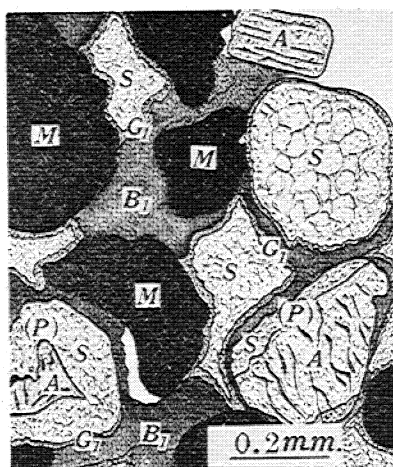


Fig. 32 (a).

Microscopic feature of dark green tuffaceous magnetite-sandstone (Nasino, Miyagi Prefecture).

M: Magnetite. S: Glass. A: Augite.
B₁: Brown mineral cementing inter-spaces of grains.
G₁: Green mineral surrounding mineral grains.
(P): Parts of augite grains replaced by glass partly.

(The Brown and green mineral in the specimen are not determined owing to their minuteness.)

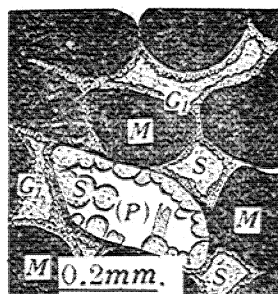


Fig. 32 (b).

Microscopic feature of dark green tuffaceous magnetite-sandstone (Nasino, Miyagi Prefecture).

M: Magnetite. S: Glass.
G₁: Green mineral.
(P): An augite grain replaced by glass.

(The green mineral in the specimen is not determined owing to its minuteness.)

glass (as in Fig. 32, (b)), most of which are optically isotropic, showing an oolitic texture in the interstices of the mineral grains. Quartz, partly chalcedonic, is found associated with the cementing volcanic glass. The green mineral (0.01 mm. in mean size) is an aggregate of very minute grains always surrounding magnetite and other mineral grains (G₁, Fig. 32). The brown perfectly optically isotropic mineral is partly found

filling the interstices of the mineral grains. These two minerals, green and brown, may be of different species, but their properties have not yet been precisely determined owing to their minuteness.

The dark green tuffaceous sandstone, intercalated in the ore bodies, is composed of grains of plagioclase, augite, pieces of altered andesite quartzite, sandstone (all 0.2 mm. in mean diameter), cemented by the brown to greenish-brown earthy mineral, which closely resembles that found in the Kihado or Saruhasi ores to be mentioned later.

(II) *The ore from Irisugawa, Gunma Prefecture* (Fig. 33): The ore mostly consists of magnetite grains (0.2 mm. in mean size) cemented by quartz grains (0.1 mm. in mean size) and a green mineral (G_2). The

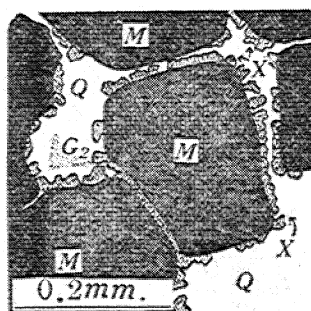


Fig.33(a)

Microscopic feature of tuffaceous magnetite-sandstone (Irisugawa, Gunma Prefecture).

M : Magnetite. Q : Quartz.

X : A mineral undetermined.

G_2 : Green mineral.

(The green mineral in this specimen is not determined owing to its minuteness.)

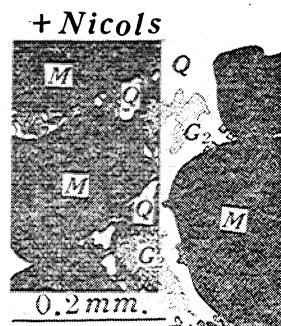


Fig.33(b)

Microscopic feature of tuffaceous magnetite-sandstone (Irisugawa, Gunma Prefecture).

M : Magnetite. Q : Quartz.

G_2 : Green mineral.

(The green mineral in this specimen is not determined owing to its minuteness.)

latter mineral (G_2) occurs as very minute scales (pleochroism indistinct) in the central parts of the interstices of the mineral grains (G_2 , Fig. 32, (a), (b)). Owing to its minuteness the properties of the green mineral have not yet been precisely determined. It is very characteristic that small zircon- or rutile-like mineral grains (0.02 mm. in mean diameter) surround the magnetite grains as an accessory mineral (X, Fig. 33, (a), (b)).

The dark green tuffaceous sandstone, intercalated in the ore bodies, is composed of augite, plagioclase, quartz, hornblende, and pieces of altered volcanic rocks, cemented by a brownish-green earthy mineral (0.01 mm.), and its properties are estimated by the methods to be described later.

(III) *The ore from Saruhasi, Yamanashi Prefecture* (Fig. 34): Most of the ore consists of grains of magnetite and augite, associated with fragments of quartz, feldspar, zeolite-like minerals, altered basalt, quartzite, and sandstone, the whole being cemented by a brown to greenish-brown mineral (B_3) or partly by clacite (C). The brown to greenish-brown mineral either fills the interstices of the mineral grains

mentioned above (5, Fig. 34) or surrounds them as narrow band-like aggregates, as shown in 2, Fig. 34. Some augite grains are replaced, starting from their cleavage cracks, partly by the brown to greenish-brown mineral (in the extreme cases a whole grain is often perfectly replaced), while some are replaced by calcite, starting from their outer parts, leaving behind rings of the brownish mineral in the calcite masses as seen from 3, 4, Fig. 34. The dark conglomeratic parts are composed of round small pebbles of quartzite, sandstone, and altered volcanic rocks, cemented mainly by the brownish mineral mentioned above, which also covers the surface of the pebbles as thin films.

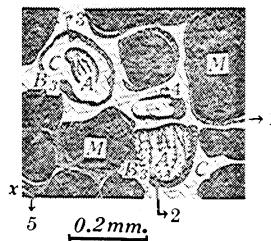


Fig.34

Microscopic feature of dark-green tuffaceous magnetite-sandstone (Saruhasi, Yamaguchi Prefecture).

M : Magnetite. A : Augite. C : Calcite.
B₃ : Brown mineral ("lemborgite").

The properties of the brown to greenish-brown mineral are estimated by the methods to be mentioned later.

(IV) *The ore from Kogane-yama, Simane Prefecture* (Fig. 35) : This ore is a dirty green or dark green tuffaceous sandstone, consisting



Fig.35(a)

Microscopic feature of dirty green tuffaceous magnetite-sandstone (Kogane-yama, Simane Prefecture).

M : Magnetite. A : Augite.
F : Plagioclase.
B₄ : Green mineral ("lemborgite") of Type 1 (surrounding grains).
G₄ : Green mineral ("lemborgite") of Type 2 (cementing interspaces of grains).
1 : Features of green mineral ("lemborgite") of Type 1.
2 : Oolitic texture of green mineral ("lemborgite") of Type 2.

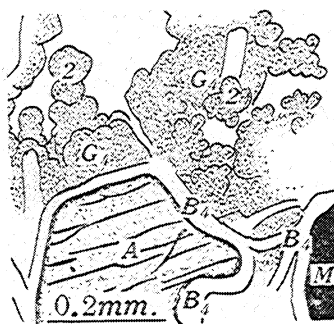


Fig.35(b)

Microscopic feature of dirty green tuffaceous magnetite-sandstone (Kogane-yama, Simane Prefecture).

M : Magnetite. A : Augite.
B₄ : Green mineral ("lemborgite") of Type 1 (surrounding grains).
G₄ : Green mineral ("lemborgite") of Type 2 (cementing interspaces of grains).
2 : Oolitic texture of green mineral ("lemborgite") of Type 2.

of magnetite grains as the main component, and of quartz, feldspar, augite, epidote, and pieces of hornfels and altered volcanic rocks (all 0.2 mm. in mean size) as accessories. All these are mainly cemented by a greenish-coloured mineral, which, under the microscope, shows two kinds of appearance, one of which (Type 1) is pale brownish-green to pale greenish-brown, optically almost an isotropic mass, always surrounding mineral grains as narrow band-shaped aggregates (B_4 , Fig. 35 (a), (b)) and the other, (Type 2) green minute optically anisotropic scales or fibres (0.01 mm.) either filling the interstices of the mineral grains or replacing some augite grains. The green mineral of Type 2 often shows an oolitic texture at the central parts of the interspaces in the mineral grains (G_4 Fig. 35, (a), (b)). These two types of occurrence of the greenish mineral are also noticed in the ores from Hatadani and Kihado, to be stated below. Usually, in these ores, the greenish-coloured minerals of the two types just mentioned are in contact having sharp boundaries, but in a part of the ore from Hatadani, they gradually, merge together while in the Kihado ore, the greenish mineral of Type 1 is often lacking. Generally, the size of the greenish mineral of Type 2 is larger in the central parts of the interspaces of the mineral grains than around the mineral grains. From these facts, the writer concludes that these two types of greenish mineral do not essentially differ, that is, the apparent differences are the result of differences in the size of the flakes, and that Type 1 may be an aggregate of extremely fine flakes of the same mineral as that of Type 2.

(V) *The ore of Hatadani, Simane Prefecture* (Fig. 36): This ore consists of magnetite and augite grains (both 0.2 mm. in mean size), cemented by opal and a greenish mineral (0.01 mm. in mean size). As in the Koganeyama ore, there are two types of the greenish mineral, (Type 1.... B_5 , Fig. 36 (a), (b), and Type 2.... G_5 , Fig. 36, (a), (b)), which are usually found to be in contact having sharp boundaries, and are partly found to be gradually merging together. Some of the augite grains are replaced by opal or by the greenish mineral or by both of them

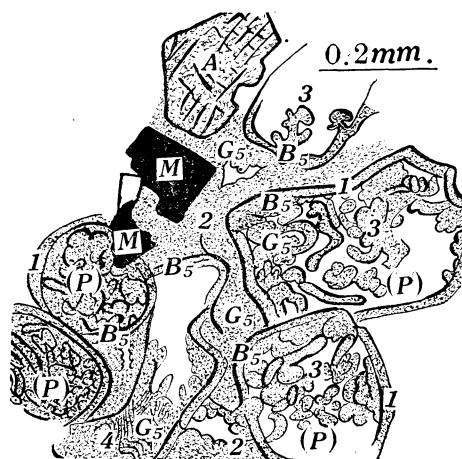


Fig. 36(a)

Microscopic feature of dirty-green tuffaceous magnetite-sandstone (Hatadani, Simane Prefecture).

M: Magnetite. A: Augite.

(P): Augite grains replaced by green mineral (Type 2).

B_5 : Green mineral ("lembergite") of Type 1 (surrounding grains).

G_5 : Green mineral ("lembergite") of Type 2 (cementing interspaces of grains).

1: Features of green mineral ("lembergite") of Type 1.

2: Oolitic texture of green mineral ("lembergite") of Type 2.

3: Very fine fibers of green mineral ("lembergite") of Type 2 replacing augite grains.

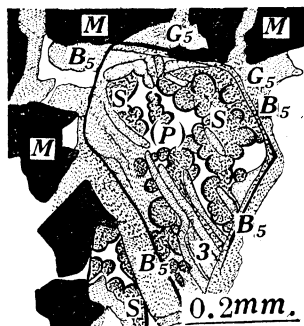


Fig.36(b)

Microscopic feature of dirty-green tuffaceous magnetite-sandstone (Hatadani, Simane Prefecture).

- M: Magnetite. S: Opal.
 B₅: Green mineral ("lemborgite") (surrounding grains, brownish-green).
 G₅: Green mineral ("lemborgite") of Type 2 (cementing interspaces of grains).
 (P): An augite grain replaced by opal and green mineral ("lemborgite") of Type 2.
 3: Fine fibers of green mineral ("lemborgite") of Type 2. The green mineral ("lemborgite") replacing augite grains belongs to Type 2.

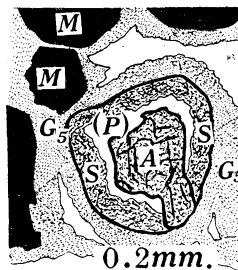


Fig.36(c)

Microscopic feature of dirty-green tuffaceous magnetite-sandstone (Hatadani, Simane Prefecture).

- M: Magnetite. S: Opal.
 A: Augite.
 G₅: Green mineral ("lemborgite") of Type 2 (cementing interspaces of grains).
 (P): An augite grain replaced by opal from its outer part.

(P, Fig. 36, (a), (b), (c)). The properties of the greenish-coloured mineral are estimated by the methods to be stated below.

(VI) *The ore of Anadani, Simane Prefecture*: This ore consists mostly of magnetite grains and small quantities of augite grains (the whole 0.2 mm. in mean size), cemented by either volcanic glass or opal, the latter completely replacing some augite grains, displaying the features of chalcedonic quartz.

(VII) *The ore from Kihado, Yamaguti Prefecture* (Fig. 37): This ore which closely resembles that of Saruhasi, consists of grains of magnetite, augite, feldspar, pieces of altered volcanic rocks, sandstone, and quartzite, the whole being cemented by a brown to greenish-brown mineral (0.02 mm.) or quartz grains (0.1 mm. in mean size). The conglomeratic part of the ore bodies is mostly pebbles of altered volcanic rocks and sandstone bound by the brownish mineral mentioned above. Optically the brownish mineral is found to be anisotropic fibrous flakes (0.02 mm. in mean size) filling the interspaces of the mineral grains (G₇, Fig. 37, (b)), but an optically almost isotropic brown mineral is partly seen as narrow bands surrounding the mineral grains (B₇, Fig. 37 (b)). The brown mineral of the latter type, owing to its minuteness, has not yet been precisely identified. The brownish mineral of the former type is always found as cementing matter to a moderate extent, and selecting some parts of the ore cemented only by the former, the properties of the former brownish mineral are estimated by methods to be mentioned later.

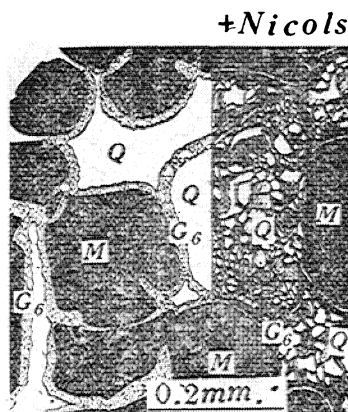


Fig. 37 (a).

Microscopic feature of tuffaceous magnetite-sandstone (Kihado, Yamaguti Prefecture).

M : Magnetite. Q : Quartz.
G₆ : Green mineral.

(The green mineral in this specimen is not determined owing to its minuteness.)

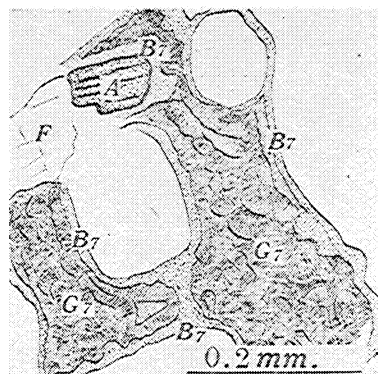


Fig. 37 (b).

Microscopic feature of dark green tuffaceous magnetite-sandstone (Kihado, Yamaguti Prefecture).

A : Augite. F : Plagioclase.
B₇ : Brown mineral (surrounding grains).
G₇ : Brown mineral ("lemborgite") (cementing interspaces of grains, note vermicular forms).

In the part where the quartz grains predominate as the cementing matter, magnetite grains are surrounded by narrow banded aggregates of a green mineral (G₆, Fig. 37(a)) that differs from the above mentioned brownish minerals. Owing to its minuteness, however, the properties of this green mineral have not yet been precisely determined.

(VIII) *Summary of the microscopic observations.* From the microscopic observations mentioned above, the general properties are summarized up as follows:—

(1) As already noticed in the microscopic observations, greenish-coloured (dark green or dirty green) minerals are always intimately associated with the ore body, but under the microscope, the greenish coloured mineral often gives a brownish to brown colour as well as greenish one.

(2) Under the microscope, the ores are generally composed of grains of magnetite, augite, feldspar, and quartz, and pieces of altered volcanic rocks, sandstone, hornfels, quartzite, etc., (all about 0.5 mm. in diameter), cemented by greenish to brownish coloured minerals, quartz grains, opal, and calcite. Of these, although calcite and opal are also often found as capillary veins or fissure-filling matter, the greenish to brownish minerals never occur as vein-like matter.

(3) The greenish coloured minerals, under the microscope, often show two types of appearance; the one optically isotropic, uniform, ring-shaped, and surrounding the mineral grains in which almost neither flakes nor fibres can be discriminated, and the other an aggregate of relatively large flakes or fibres, filling the interstices of the mineral grains. In most cases these two kinds of greenish minerals are intimately asso-

ciated, and are in contact with each other having sharp boundaries, although in places, these minerals either gradually merge together, or the mineral of Type 1 is entirely lacking. The colour of the mineral of Type 1 is always more brownish than that of Type 2, and the size of the mineral flakes or fibres of the mineral of Type 2 is larger in the central parts of the interspaces of mineral grains and in replaced parts of augite grains etc. than around mineral grains. The writer is of the opinion that the apparent difference of the greenish minerals is most probably due largely to the degree of minuteness of the crystal flakes, and that the greenish mineral of Type 1 may be an aggregate of extremely fine flakes of the same mineral as that of Type 2.

(4) Augite grains are frequently replaced by the greenish to brownish minerals, calcite, quartz, or opal. Rings of the greenish to brownish minerals are often isolated in calcite or quartz masses. Chalcedonic quartz is often found associating with opal.

(5) Under the microscope, the greenish to brownish-coloured minerals are easily discriminated from serpentine or chlorites.

(6) Finally, all these iron ore bodies show altered features due to the action of hot springs in the last stage of volcanic activity. Under the microscope, the greenish to brownish coloured earthy minerals mentioned above seem to be an altered product from mafic minerals, in this case, chiefly augite grains.

On the Properties of the Greenish Coloured Mineral Associated with the Tertiary Iron Sand Beds in Japan. (I) *Introduction.* As stated above, in Japan, the greenish-coloured minerals are always found in the Tertiary iron sand beds. As some of them are extremely fine and contained in a very dispersed state their properties are not precisely determined but the greenish-coloured minerals in the following six specimens are found to be somewhat large crystal flakes and are contained in a somewhat concentrated state.

Specimen (1) A dark green mineral in the ore (dark green tuffaceous magnetite-sandstone or dark green conglomerate "*mame*") at Saruhasi. (Fig. 34)

Specimen (2) A dark green mineral in the ore (dark green tuffaceous magnetite-sandstone or dark green conglomerate) at Kihado. (Fig. 37(b))

Specimen (3) A dark green mineral in dark green tuffaceous sandstone in the ore body at Nasino.

Specimen (4) A dark green mineral in the dark green tuffaceous sandstone in the ore body at Irisugawa.

Specimen (5) A dirty green mineral in the ore (dirty green tuffaceous magnetite-sandstone) at Koganeyama. (Fig. 35, (a), (b))

Specimen (6) A dirty green mineral in the ore (dirty green tuffaceous magnetite-sandstone) at Hatadani. (Fig. 36, (a), (b), (c))

The writer first examined the optical properties of the greenish-coloured minerals in the above six specimens and next concentrated the above minerals isolating them as purely as possible using various methods to be mentioned in detail later, and examined the chemical properties and

x-ray powder photographs of these minerals, then finally concluded that all the greenish coloured minerals contained in the above six specimens belong to the same species, one of alteration products from augite described by Lemberg⁽³⁵⁾.

The writer will refer to the mineral "lemborgite".

(II) *Optical properties.* As the first step, the optical properties of the greenish coloured minerals in the above six specimens were determined as shown in Table 8.

Table 8.

Specimen	Pleochroism	Refractive indices	Double refraction	Mean size
(1)	Z...greenish-brown to dark brown X...green to greenish-brown	1.56–1.58	0.02 –0.03	0.02 mm.
(2)	Z...greenish-brown X...brownish-green	1.57–1.58	0.02 –0.03	0.02 mm.
(3)	Z...greenish-brown X...brownish-green	1.56–1.58	0.02 –0.03	<0.01 mm.
(4)	Z...green to brownish-green X...pale green	1.57–1.58	0.02 –0.025	0.01 mm.
(5)	Z...green X...pale green	Indistinct	0.015–0.02	0.01 mm.
(6)	Z...green X...pale green	Indistinct	0.015–0.02	<0.01 mm.

In these optical constants thus obtained and in their appearances under the microscope, these minerals do not perfectly agree with each other, that is they are classified into three types: Type (1), the greenish minerals from Saruhasi, Kihado, and Nasino; Type (2), the green mineral from Irisugawa, and Type (3) the green minerals from Kogane-yama and Hatadani. Though, under the microscope, they do not perfectly agree in appearance, from their chemical analyses and x-ray photographs, these greenish minerals in the six specimens just mentioned all belong to the same type as shown below. Consequently the differences in the optical properties of such minute minerals and in their appearances under the microscope do not show that they are essentially different.

(III) *Chemical properties.* Thin slices of the foregoing specimens, after removing the cover glasses, were immersed in warm dilute hydrochloric acid for about 1 minute, washed with distilled water, dried, then examined under the microscope, when the greenish minerals (the colour under the microscope is often brownish) were found to be skeleton crystals of colourless silica gels with low refractive indices, owing to the fact that the bases are easily and perfectly extracted, and that phenomena has already been reported on some hydrous silicates, such as zeolite and glauconite⁽³⁰⁾. According to these literatures, extinction positions and axial

(30) E. H. Bailey, *Am. Mineral.*, **26**(1941), 565; K. Smulikowski, *Mineralog. Abstracts.*, **6**(1936), 345; F. Linne, *Fortschr. Mineral. Krist. Petrog.*, **3**(1913), 159.

angles were still preserved in the skeleton crystals of the silica gels obtained from some hydrous silicates after extracting the bases. The writer also examined the chamosite from the Arakawa mine, manganiferous thuringite from Toyama Prefecture, and other like minerals, and noticed that these minerals are also easily altered to skeleton crystals of silica gels, and in somewhat large crystal flakes, the extinction positions are clearly maintained, although the maintenance of the axial angle could not be clearly observed. The writer also noticed that such iron-rich members as iron chlorite, iron serpentine (greenalite, etc.), lepidomelane, etc., are more easily decomposed by hydrochloric acid than those poor in iron, and that, generally, the very minute crystal flakes of these minerals found in the iron ore bed are more easily attacked by acid than the large crystal flakes of the same minerals found in the veins. As a rule, it was not possible to determine precisely the properties of the greenish-coloured earthy minerals in sandstone, tuff, etc., owing to the great difficulty of separating perfectly the very minute flakes or fibres from other substances, but these greenish minerals are usually easily decomposed by warm dilute acids leaving behind colloidal silica as mentioned above, then if the mineral grains mixed with the greenish mineral are not thoroughly decomposed by dilute acids, the greenish mineral alone is easily extracted by acids. In this case, although the amounts of SiO_2 and H_2O could not be clearly determined, the amounts of bases thus extracted may be sufficient to indicate a part of the composition of the greenish-coloured earthy mineral. The foregone method is nothing but a chemical separation of minerals by acid extraction, a method already in use by a few investigators⁽³¹⁾ in studies of earthy minerals in sedimentary rocks.

The writer concentrated the greenish-coloured minerals in the above specimens as purely as possible by the methods now to be mentioned, in order to estimate the compositions of these greenish minerals from their soluble parts extracted by warm dilute hydrochloric acid.

(IV) *Preparation of the sample for chemical analysis.* The specimen is crushed and passed through a 100-mesh sieve plate, after which the greenish minerals are somewhat concentrated into a fine powder, owing to their being soft and minute crystal flakes. The fine powders thus obtained are placed in distilled water, stirred, and separated into two parts, one a very fine powder suspended in water, and the other a relatively coarse part that rapidly falls down. In this case, the suspended fine powder is left to stand for about 5 minutes, then filtered off and dried. In this fine powder, the greenish mineral and plagioclase are mostly concentrated, the bulk of the heavy mineral grains being eliminated. This is the first stage of concentration. For comparison, the fine powder thus obtained from the specimen from Kihado was analysed (Table 9, III). Next, the relatively coarse powder which fell down rapidly in the preceding treatment, is filtered off and dried. The magnetite grains are eliminated from the powder with the aid of a hand magnet. This is the second stage of concentration whence, for comparison, the powder thus obtained from the specimens from Saruhasi, Kihado and Irisugawa

(31) T. Deans, *Geol. Mag.*, **71**(1934), 49; A. F. Hallimond, *Mineralog. Mag.*, **25**(1939), 441.

were analysed chemically, as shown in Table 9, I, II, III. The last stage of concentration of the greenish coloured minerals now follows: The powder, concentrated with the greenish mineral in the second stage as stated above, is treated with a magnetic separator, and the powder accumulated in the non-magnetic part of the magnetic separator is taken, in which the magnetite grains are perfectly eliminated, as also most of the augite grains. Lastly, the powder thus obtained is placed on a paper pasted on a flat wooden plate. When the plate, inclined about 30° , is tapped, the powder on it gradually moves down. In this case, the flaky minerals, in general, adhere readily to the paper, whereas, the crystals or grains of like size are mostly thrown down, after which the powder adhering to the paper is scraped off. In the powder thus obtained, the greenish mineral is concentrated to the purest possible state. This is the last stage of concentration. To the greenish mineral in each of the above specimens (1)–(6), which is now concentrated to the purest possible state, the following chemical test is applied. The mineral compositions of the powder thus prepared and chemically analysed were roughly determined as shown in Table 9, [4].

(V) *Qualitative tests.* (1) When the powder obtained by the foregoing preparations is treated with dilute hydrochloric acid (1:1) on a water-bath for about from 30 to 100 seconds, the greenish coloured mineral is very easily decomposed, leaving behind the white colloidal silica, the other grains being almost unaffected. From the dissolved portion iron, calcium, magnesium, and aluminium are always detected, their weight ratios being invariably $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO} \div \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$, while the amounts of the alkalis are negligible.

(2) When the powders obtained by these preparations are heated in a closed tube, large quantities of water are expelled. Since the mineral grains mixed with the greenish-coloured mineral in the powder are species having very little or no water of crystallization, the bulk of water expelled from the powder heated in the closed tube must have come from the greenish mineral.

(3) As already stated in the geological observations, the conglomeratic part of the ore body is composed of pebbles covered with thin films of the dark greenish mineral, showing a dark green colour. These dark green pebbles were collected and heated in a closed tube, when large quantities of water were always expelled. These pebbles were next collected and treated with dilute hydrochloric acid on a water-bath for about from 30 seconds to 1 minute, the dark green mineral covering the pebbles as thin films being easily decomposed by the acid, leaving behind thin layers of colloidal silica. From the dissolved part, iron, calcium, magnesium, aluminium and negligible quantities of alkalis are always detected, their weight ratios being $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO} \div \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$. From the foregoing qualitative tests, we found that the greenish-coloured mineral is a hydrous silicate of iron, aluminium, magnesium and calcium, easily decomposed by warm dilute hydrochloric acid.

(VI) *Quantitative analyses.* As indicated in Table 9, [4], the powder prepared as stated above consists mostly of the greenish mineral with some feldspar and augite. Since the last two are scarcely decomposed by the warm dilute hydrochloric acid treatment, the writer tried to esti-

mate the constitution of the greenish mineral by the method of acid extraction stated above.

(1) About 2–3 g. of the powder prepared for the qualitative tests are weighed after drying at 100–110°C and treated with dilute (1:1) hydrochloric acid on the water-bath for about from 30 seconds to 1 minute.

(2) The insoluble part that is filtered and dried at 100 to 110°C. and weighed as insoluble matter, is composed of grains undissolved by the dilute hydrochloric acid treatment just mentioned, and of the colloidal silica that separated out from the greenish mineral. The insoluble matter is ignited and weighed as "ignition loss of insoluble". Since the mineral grains not decomposed by this treatment have very little or no water of crystallization, the ignition loss of the insoluble matter is almost entirely due to the water derived from colloidal silica.

The study of the chemical composition of the colloidal silica, left behind from the low temperature hydrous silicate by the acid treatment just mentioned, is very interesting, but at the same time very difficult. The chemical compositions of the colloidal silicas left behind by the method of acid extraction from the chlorites, serpentines, etc. have already been described in the chemical literature⁽³²⁾. Although the chemical composition of the colloidal silica that separates out from the above mentioned greenish mineral is unknown, if it were possible to determine it by some other method, there would be no difficulty in estimating the amount of the silica in the mineral, in this case, from the amount of the ignition loss from the insoluble matter.

(3) The soluble parts, namely, soluble silica, iron, aluminium, calcium, magnesium, and the alkalis are determined by the usual analytical methods, and the alkalis are determined by the method used for soil analysis.

(4) Ferrous iron is determined by a simple method from the original powder as $(\text{FeO})_M$ and from the insoluble part dried at 100°–110°C. as $(\text{FeO})_I$, then $(\text{FeO})_M - (\text{FeO})_I$ roughly corresponds to the FeO in the soluble part. The total amount of iron in the soluble part is determined by titration, after which the ferric iron in the soluble part is estimated.

(5) The ignition loss of the original powder dried at 100°–110°C. is determined. As already stated, mineral grains other than the greenish mineral, contained in the powder, are almost all anhydrous, and the ignition loss thus obtained is mainly due to the water of crystallization of the greenish mineral. Thus, although the amounts of SiO_2 and H_2O are not clearly determined, those of Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO, CaO, MgO, and the alkalis are determined in the soluble part, the chemical composition of which may indicate one part of the composition of the greenish mineral in the above mentioned case.

(VII) *The results.* The chemical analyses attempted with the samples prepared as stated above are given in molecular ratios (MgO as 1.00) in Table 9, [5]. As already mentioned, usually in preparing the samples analysed, the magnetic separator was used, and tapping tried, but in a few cases, for the sake of comparison, the samples were prepared by using only a hand magnet or by resorting to washing with water as shown in Table 9, I, II, III, VI.

(32) J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," Vol. 6, 294, London (1930).

Table 9. Chemical Composition of "Lembergite".

[1] Specimens	[2] No. of analysed samples	[3] Processes for the preparation of analysed samples				[4] Mineral composition estimated under the microscope				[5] Compositions of the part dissolved by hot dilute hydrochloric acid (The molecular ratio MgO : 1.00)						
		Hand mag- nete	Mag- netic sepa- rator	Water wash- ing	"Tap- ping"	Grains of "lem- bergite "	Grains of plagio- clase	Grains of augite	Grains of opal	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	SiO ₂	H ₂ O (+)	$\frac{\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3}{\text{FeO}}$
(1) Saruhasi	I	○	×	○	×					0.47	1.43	1.00	0.70	<i>x</i>	1.88	$\frac{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}}{2.7}$
(2) Kihado	II	○	×	○	×					0.39	1.06	1.00	0.26	<i>x</i>	1.80	0.79
	III	×	×	○	×					0.39	1.10	1.00	0.26	<i>x</i>	1.79	1.04
	IV	×	○	×	○	ca. 80	ca. 20	< 1	non.	0.40	0.85	1.00	0.26	<i>x</i>	1.79	1.56
(3) Nasino	V	×	○	×	○	ca. 90	ca. 10	ca. 1	non.	0.37	0.84	1.00	0.15	<i>x</i>	1.70	3.40
(4) Irisugawa	VI	○	×	○	×					0.40	0.67	1.00	0.27	<i>x</i>	2.12	
	VII	×	○	×	○	ca. 50	ca. 30	ca. 20	non.	0.37	0.71	1.00	0.20	<i>x</i>	1.92	1.44
(5) Koganeyama	VIII	×	○	×	○	ca. 90	< 1	< 1	ca. 10	0.36	0.70	1.00	0.41	<i>x</i>	(4.18)	0.76
(6) Hatadani	IX	×	○	×	○	ca. 95	< 1	< 1	ca. 5	0.45	0.88	1.00	0.55	<i>x</i>	(4.45)	1.02
(Mean)	X									0.40	0.92	1.00	0.34	<i>x</i>	1.86	
(*)	XI									0.39	0.85	1.00	0.14	1.87	1.85	

(*) C. Hintze, "Handbuch der Mineralogie," Bd. II, 1115, CCCLVII and CCCLVIII, (1897).

(1) In the analysis of every sample, the ratio of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ varies considerably, and the reason must be the secondary oxidation of ferrous iron, as often noticed in iron-rich hydrous silicates, such as greenalite⁽³³⁾, stilpnomelane⁽³⁴⁾, etc., so that in this case, the total iron is regarded as ferrous iron and the molecular ratios are calculated.

(2) A close similarity, therefore, is noticed in the molecular ratio in the analysis of every sample. On close examination, the following facts were brought to light.

(3) The ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ is almost the same in every analysis.

(4) The ratio of FeO/MgO is larger in analyses of samples prepared only when a hand magnet or water washing is used than in those of other samples prepared in different ways.

(5) The ratio of CaO/MgO somewhat varies, and the reason for the variation is not clear, the ratio of CaO/MgO not being proportional to the quantity of augite grains present.

(6) The amount of H_2O (+) is somewhat high in two analyses VIII and IX, Table 9, which must be owing to the content of opal in these two samples, as shown in column [4] in Table 9.

As stated above, it is clear that the part extracted by warm dilute hydrochloric acid shows an almost constant composition corresponding to that of the greenish-coloured mineral now under consideration, whence it follows that the greenish minerals in the foregoing six specimens are of the same species, namely an iron-rich aluminium, calcium, and magnesium hydrous silicate, notwithstanding the moderate variable appearances under the microscope, as stated in the microscopic observations. In the literature on this subject, such hydrous silicates are described as alteration products from augite or amphibole, whereas the iron-rich members are rarely mentioned. Some years ago, Lemberg⁽³⁵⁾ described an alteration product of augite, showing the chemical compositions as shown in Table 10.

Table 10. Alteration Products from Augite analysed by Lemberg (after Lemberg).

	I	II	Mean	Mol. Ratio	
SiO_2	36.24	37.75	37.00	6161	1.87
Al_2O_3	13.67	12.69	13.18	1293	0.39
Fe_2O_3	23.03	21.69	22.36	—	—
(FeO)	(20.72)	(19.52)	(20.12)	(2801)	(0.85)
CaO	2.79	2.43	2.61	465	0.14
MgO	14.21	12.35	13.28	3294	1.00
H_2O	9.87	12.10	10.99	6106	1.85

From these mean values (Table 10), the molecular ratios are calculated as MgO 1.00, and they upon comparison in Table 9, generally agree with

(33) J. W. Gruner, *Am. Mineral.*, **25**(1938), 172.

(34) C. O. Hutton, *Mineralog. Mag.*, **25**(1938), 172.

(35) Lemberg, *Z. deut. geol. Ges.*, **29**(1877), 495; C. Hintze, "Handbuch der Mineralogie", Bd. II, 1114, Leipzig (1897); C. Doelter, "Handbuch der Mineralchemie," Bd. II, Erster Teil, 572, Leipzig (1917).

Table 11. X-ray Powder Photographs of "Lembergite".

Fig. 38 (9)			Fig. 38 (10)			Fig. 38 (11)			Fig. 38 (12)			Fig. 38 (13)			Fig. 38 (14)			Mean		
I	$2l$ (cm.)	d (Å.)	I	$2l$ (cm.)	d (Å.)	I	$2l$ (cm.)	d (Å.)	I	$2l$ (cm.)	d (Å.)	I	$2l$ (cm.)	d (Å.)	I	$2l$ (cm.)	d (Å.)	I	d (Å.)	n
5	2.25	4.58	2	2.30	4.48	7	2.25	4.58	8	2.25	4.58	5	2.25	4.58	3	2.30	4.48	5	4.51	6
5	2.38	4.34				↓	2.60	3.97	8	2.35	4.39									
						5	2.60	3.97				3	2.75	2.76				3	2.76	1
2	2.85	3.63	3	2.85	3.63										2	2.85	3.63	2	3.63	3
						2	2.95	3.51	2	2.95	3.51							2	3.51	2
			3	3.30	3.15							3	3.23	3.21	2	3.12	3.33	2	3.33	1
						1	3.45	3.02				3	3.45	3.02	2	3.30	3.15	3	3.17	3
															10	3.52	2.96	2	3.02	2
2	3.60	2.89	2	3.60	2.89													10	2.96	1
8	4.00	2.61	4	4.00	2.61	5	4.00	2.61	8	4.00	2.61	5	3.90	2.68	5	4.00	2.67	2	2.89	2
8	4.20	2.50	4	4.30	2.44	5	4.40	2.39	8	4.20	2.50	5	4.20	2.50	5	4.20	2.50	6	2.63	6
			1	5.05	2.10							1	5.00	2.12	2	5.00	2.12	6	2.47	6
															2	5.28	2.01	1	2.11	3
															2	5.85	1.83	2	2.01	1
2	6.20	1.74	1	6.15	1.75	2	6.30	1.71	2	6.35	1.70	2	6.15	1.74	2	6.15	1.75	2	1.83	1
2	6.40	1.69	1	6.40	1.69	2	6.65	1.63	2	6.60	1.64	2	6.40	1.69	2	6.70	1.62	2	1.73	6
10	7.15	1.53	10	7.15	1.53	10	7.15	1.53	10	7.15	1.53	10	7.13	1.53	10	7.10	1.54	2	1.66	6
						1	7.65	1.44							3	7.83	1.42	10	1.53	6
2	8.55	1.32	3	8.53	1.32	2	8.55	1.32	2	8.45	1.33	3	8.45	1.33	4	8.50	1.32	2	1.43	2
									2	8.65	1.31							3	1.32	6

I : Intensity; d : Measured spacing; $2l$: Distance between two corresponding powder lines measured on the film;
 n : Number of powder lines measured.

the molecular ratios of the greenish coloured minerals now under consideration. These data strongly suggest that the greenish minerals in the above six specimens are of a species, that is, an alteration product from augite grains, as described by Lemberg⁽³⁵⁾. The writer will here refer to the greenish-coloured mineral, mentioned above, as "lemborgite".

(VIII) *X-ray Powder Patterns*. The writer took x-ray powder photographs of the powders in which the greenish mineral is concentrated in a practically pure state, as stated in detail in the preceding chapter. A marked similarity will be seen in these photographs as indicated in Fig. 38 (b), (9)–(14), and Table 11. These powders are principally composed of the greenish coloured mineral, as shown in Table 9, [4], then the x-ray powder lines now obtained are mostly derived from the greenish coloured mineral (lemborgite).

Although the patterns resemble those of neither chlorites, serpentines, micas nor stilpnomelane, the writer noticed a marked similarity between the x-ray powder photographs of lemborgite and those of garnierite, genthite, montmorillonite, and nontronite (Fig. 38).

X-ray Powder Photographs of Garnierite, Genthite, "Lembergite", Montmorillonite, and Nontronite.

Introduction. The writer, upon taking powder photographs of "lemborgite," noticed a great similarity between these photographs and those of garnierite, genthite, montmorillonite, and nontronite.

Descriptions of the minerals. (I) *Garnierite*⁽³⁶⁾: Garnierite from New Caledonia and the Wakayama mine in Ōita Prefecture, Japan, were used. The former is pale green mass without luster or deep green mass with somewhat vitreous luster, while the latter is dirty-green or pale yellowish-green, soft mass without luster or deep green fragments with somewhat vitreous luster. The analysis of the garnierite from New Caledonia, which is pale green, dull, and massive, is as (dried at 100–110°C.) follows.

SiO₂ 46.0, Al₂O₃+Fe₂O₃ 2.4, NiO 25.0, MgO 17.6, H₂O (+) 8.5, total 99.5.

Much difficulty was found in securing a sample of garnierite free from impurities from the Wakayama mine, Ōita Prefecture. The analysis of the garnierite, concentrated to the purest degree possible, with some millerite and opal gave:

SiO₂ 55.2, Al₂O₃+Fe₂O₃ 2.1, CaO tr., NiO 20.1, MgO 5.5, S 2.9, H₂O (+) 5.8, Ignition loss 7.5, total 99.1.

Powder photographs of garnierite have not yet been published. (II) *Genthite*: Genthite from North Carolina was used; it is pale greenish-gray, brittle crust. The chemical analyses of genthite found in the literature of this subject show general similarity to those of garnierite. There is some doubt as to whether these analyses of genthite and garnierite represent those of pure material, if not, the chemically different points

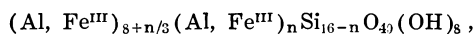
(36) T. Sudo and T. Anzai, *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)*, **18**(1942), 400.

between genthite and garnierite are not clearly established. The writer is of the opinion that genthite differs from garnierite only in the ratio of MgO/NiO, and as will be discussed in detail later, these two species give x-ray powder photographs that are exactly alike, hence it is not necessary to discriminate between these two mineral species.

(III) *Pimelite*: Pimelite from Kosemütz was used. It is a pale greenish-white mass. The writer, upon taking an x-ray powder photograph of it, noticed that the mineral is not pure but that the photograph shows lines of quartz and genthite (or garnierite). As stated above, the x-ray powder photographs of garnierite and genthite are exactly alike, whence the pimelite from Kosemütz is a mixture of quartz and genthite (or garnierite).

(IV) *Montmorillonite*: Montmorillonite from Sibui, Tunetoyomura, Higasi-sirakawa-gun, Hukusima Prefecture, and from Nagatare, Imajuku-mura, Itosima-gun, Hukuoka Prefecture, were used. The former is a pale yellowish-gray, soft mass. Its occurrence has not been described in detail. The analysis gives: SiO₂ 48.20, Al₂O₃ 13.98, Fe₂O₃ 3.84, CaO 2.60, MgO 4.27, H₂O (+) 8.57, H₂O (−) 18.10, total 99.56. The latter is found in pegmatite as a pale pinkish-gray mass.

Montmorillonite is usually found as the main mineral constituent of bentonite clay, and mineralogically, as a species of aluminium hydrous silicate of the metasilicate type. J. W. Gruner⁽³⁷⁾ gave the general formula of the montmorillonite family,

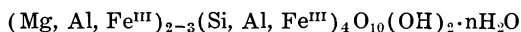


containing the three species.

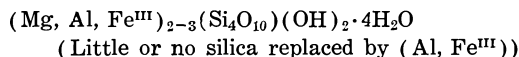
Montmorillonite	$n = 0, < 1$
Nontronite	$n = 2-4$
Beidellite	n lies between the above two limits.

J. W. Gruner noticed that these three mineral species form an isomorphous series. In the classification Table of C. K. Swartz⁽³⁸⁾, we find the following formulae.

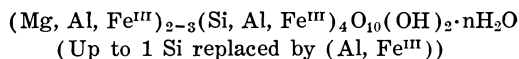
Montmorillonite family



Montmorillonite



Nontronite



H. Berman⁽³⁹⁾ gave the formula of montmorillonite $(\text{Al, Mg})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ with Al/Mg=6:2, which corresponds to that of beidellite $\text{Al}_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, with part of the Al replaced by Mg.

The analysis of montmorillonite from Sibui, Hukusima Prefecture, gives a formula represented in the general form by J. W. Gruner, as mentioned above.

(37) J. W. Gruner, *Am. Mineral.*, **20**(1935), 475.

(38) C. K. Swartz, *Am. Mineral.*, **22**(1937), 1166.

(39) H. Berman, *Am. Mineral.*, **22**(1937), 376.

(V) *Nontronite*: Nontronite from Nontron, Dept. of Dordogne, France, and from Kropfmühle and pinguite (unknown locality) were used. All these are grass-green soft masses. In the earlier days of mineralogy, nontronite was regarded as a species of the kaolinite group⁽⁴⁰⁾; but recently J. W. Gruner⁽⁴¹⁾ showed that nontronite and pinguite are members of the montmorillonite group.

Powder photographs. The mineral powders were mixed with collodion and dried, and powder rods obtained, having a mean diameter of about 0.5 mm. A "Fuji Röntgen film", and the camera with a radius of 28.65 mm., determined with a powder photograph of rock salt were used and unfiltered Co radiation was used. The exposures are 2–4 hours. Longer exposures are required for obtaining clear photographs of these minerals than for those of minerals of larger crystals, such as quartz, augite etc. The measured spacings of powder lines are as shown in Tables 11, 12, 13, 14, 15, 16. No corrections were applied to the readings in these tables.

The powder photographs of montmorillonite^{(42)–(49)} and nontronite⁽⁵⁰⁾ have already been dealt with by a number of investigators, namely, W. Noll, J. W. Gruner, U. Hoffman, K. Endeli, D. Wilm, etc. The measured spacings obtained by some of these investigators are compared with those now obtained, and general agreement is seen. As indicated in the measured spacings obtained by these investigators, in powder photographs of montmorillonite and nontronite, the strongest line giving the measured spacings of 12 to 15 Å. are recognized, but since the strongest reflection is obscured by arrangement of the camera used in estimating the relative intensity, the strongest reflection is neglected, and the intensity of the strongest line in the other powder lines is taken as 10 and thus relative intensities of powder lines are estimated.

The relative intensities thus obtained and the measured spacings of powder lines of each powder photograph are shown in Tables 11, 12, 13, 14, 15, 16 and are diagrammatically shown in Fig. 38 (a), (b), (c). Next, in the last column of each Table 11, 12, 15, 16, the mean values of the measured spacings and the mean intensities of the corresponding powder lines are described and the mean values of the measured spacings and the mean intensities of the strong lines in each powder photograph of garnierite, genthite (pimelite), "lemborgite", montmorillonite and nontronite (pinguite) are compared in Table 17 and diagrammatically shown in Fig. 39. In Fig. 39, x-ray powder photographs of chrysotile (Daikwōkō, Kwanden Prefecture, Antō Province, Manchoukuo) and kaolinite (the Zao mine, Miyagi Prefecture) are also compared. From Tables 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 and diagrams (Figs. 38, 39), we have the following facts:

-
- (40) W. Noll, *Chem. Erde*, **5**(1930), 373.
 - (41) J. W. Gruner, *Am. Mineral.*, **20**(1935), 475.
 - (42) S. B. Hendricks, and W. H. Ery, *Soil Sci.*, **29**(1930), 457.
 - (43) P. F. Kerr, *Econ. Geol.*, **26**(1936), 153; *Am. Mineral.*, **17**(1932), 192.
 - (44) W. P. Kelley, W. H. Dore, and S. M. Brown, *Soil Sci.*, **31**(1931), 25.
 - (45) U. Hofmann, K. Endell, und D. Wilm, *Z. Krist.*, **86**(1933), 340.
 - (46) J. D. Lauder milk, and A. O. Woodfold, *Am. Mineral.*, **19**(1934), 260.
 - (47) J. W. Gruner, *Am. Mineral.*, **20**(1935), 495.
 - (48) J. W. Gruner, *Am. Mineral.*, **25**(1940), 587.
 - (49) P. F. Kerr, *Am. Mineral.*, **22**(1937), 534.
 - (50) J. W. Gruner, *Am. Mineral.*, **20**(1935), 475.

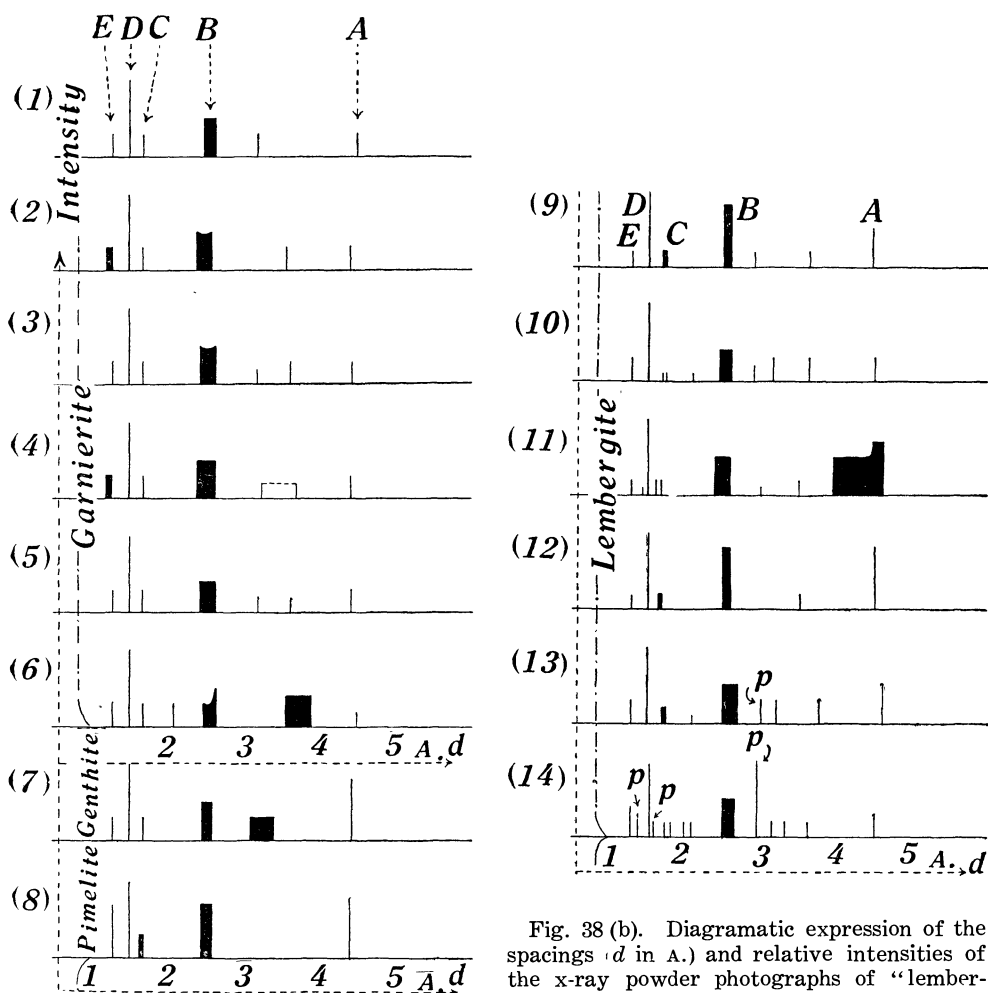


Fig. 38 (a). Diagrammatic expression of the spacings (d in Å.) and relative intensities of the x-ray powder photographs of garnierite, genthite and pimelite. Unfiltered Co radiation. Camera radius 28.65 mm. The lengths of lines in this diagram show roughly the relative intensities of the reflections.

- (1) Garnierite (New Caledonia). Pale-green.
- (2) Garnierite (New Caledonia). Deep green, with somewhat vitreous lustre.
- (3) Garnierite (New Caledonia). Deep green, with somewhat vitreous lustre.
- (4) Garnierite (The Wakayama mine, Ōita Prefecture). Deep green, brittle, with somewhat vitreous lustre.
- (5) Garnierite (The Wakayama mine, Ōita Prefecture). Dirty-green, brittle.
- (6) Garnierite (The Wakayama mine, Ōita Prefecture). Pale yellowish-green, soft, dull.
- (7) Genthite (North Carolina).
- (8) Pimelite (Genthite + Quartz) (Kosemütz). (Lines due to quartz are eliminated).

Fig. 38 (b). Diagrammatic expression of the spacings (d in Å.) and relative intensities of the x-ray powder photographs of "lemborgite". Unfiltered Co radiation. Camera radius 28.65 mm. The lengths of lines in this diagram show roughly the relative intensities of the reflections.

p: Lines due to plagioclase.

- (9) "Lembergite" (Nasino, Miyagi Prefecture).
- (10) "Lembergite" (Kihado, Yamaguti Prefecture).
- (11) "Lembergite" (Hatadani, Simane Prefecture).
- (12) "Lembergite" (Koganeyama, Simane Prefecture).
- (13) "Lembergite" (Kihado, Yamaguti Prefecture). (No. 2).
- (14) "Lembergite" (Irisugawa, Gunma Prefecture). (No. 2).

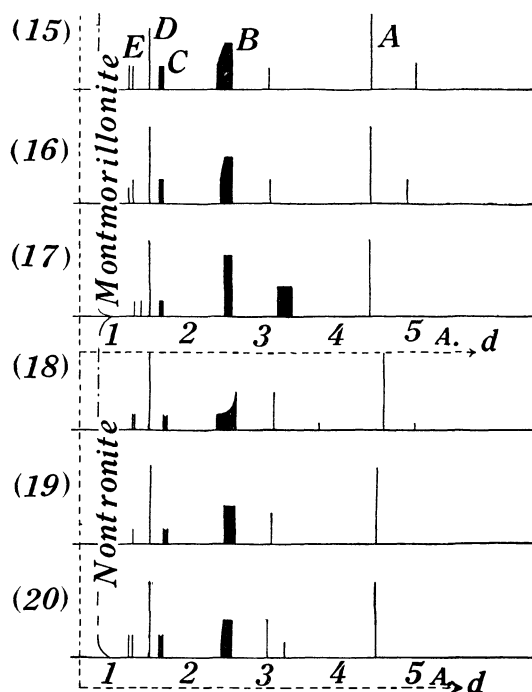


Fig. 38 (c). Diagrammatic expression of the spacings (d in A.) and relative intensities of the x-ray powder photographs of montmorillonite and nontronite. Unfiltered Co radiation. Camera radius 28.65 mm. The length of lines in this diagram show roughly the relative intensities of the reflections.

- (15) Montmorillonite (Sibui, Hukusima Prefecture).
 (16) Montmorillonite (Sibui, Hukusima Prefecture) dried at $100^{\circ}\sim 110^{\circ}\text{C}$.
 (17) Montmorillonite (Nagatare, Hukuoka Prefecture).
 (18) Nontronite (Nontron, Dept. of Dordogne, France).
 (19) Nontronite (Kropfmühle). (20) Pinguite (Unknown locality).

(1) Most of the powder lines are broad and diffuse, but a marked similarity is shown in the x-ray powder photographs of these minerals above enumerated. The powder patterns especially of garnierite and genthite agree almost perfectly, showing no differences in the structure of these minerals. The chemical analyses of these two species, garnierite and genthite, as listed in the literature of this subject, are generally similar, and most of them are possibly based on somewhat impure materials, therefore the writer considers that it is not necessary to discriminate these two species.

(2) Each of these x-ray powder photographs is composed of five main powder lines, as indicated in Fig. 39 as A, B, C, D, E.

(3) In each photograph the B line is the broadest. Usually, it is seen as one diffuse line, but in some cases it is separated into two diffuse lines (Fig. 38, (2), (3), (6), (15), (16), (18)). In garnierite, these two powder lines are of almost the same intensity, whereas in montmorillonite and nontronite, the B line is composed of two lines with different intensities.

(4) The C line is seen as a line in the garnierite, genthite and pimelite photographs, but in the other cases, it is seen either as one uniform broad line (Fig. 38, (8), (9), (12), (13), (15), (16), (17)) or two diffuse lines (Fig. 38, (18), (19), (20)) of almost equal intensity, or two sharp lines of equal intensity (Fig. 38, (17), (11), (14)).

(5) The E line is usually seen as a somewhat sharp line, but in other cases it is seen as a uniformly diffused line (Fig. 38, (2), (4) or as two sharp lines of almost equal intensity (Fig. 38, (15), (16), (17), (18), (20)).

(6) The D line is always seen as an intense and relatively sharp line.

(7) The relative intensities of these powder lines are usually the same in every one of these powder photographs. The intensity of line A is almost the same as that of line D in powder photographs of montmorillonite, nontronite, genthite and pimelite, but in the powder photographs of garnierite and genthite, line A is always relatively weaker than line D, and in the powder photograph of "lemborgite", the intensity of the A line is medium.

(8) Beside these five main powder lines, some weak ones are seen between A and B lines, some of which are diffuse (Fig. 38, (6), (7), (17)) but the number and measured spacings are variable, even in powder patterns of garnierite.

On close examination, as mentioned above, a marked similarity is noticed in the x-ray powder photographs of these minerals—garnierite, genthite (pimelite), "lemborgite", montmorillonite, nontronite (pinguite). Although it is not clear that the powder patterns of "lemborgite", now under consideration, are the nearest to whether of the powder photographs of garnierite, genthite, montmorillonite and nontronite, from the above observations, it is believed that powder photographs of "lemborgite" are more similar to those of montmorillonite or nontronite than of garnierite or genthite. As stated in detail in the chemical analysis of "lemborgite", the mineral is a complex iron-rich hydrous silicate of ferric iron, ferrous iron, aluminium, magnesium, and calcium, therefore "lemborgite" may be regarded as a species nearest to nontronite, that is, it probably belongs to the montmorillonite family. The writer gives the following classification.

$$\begin{array}{lcl} \text{Garnierite family} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Garnierite} \\ \text{Genthite (pimelite)} \\ \text{Saponite}^{(51)} \end{array} \right. \\ \text{Montmorillonite family} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Montmorillonite} \\ \text{Nontronite (pinguite)} \\ \text{"Lemborgite"} \end{array} \right. \end{array}$$

(51) It was reported by W. F. Foshag and A. O. Woodfold that x-ray powder patterns of sepiolite and montmorillonite differ. (W. F. Foshag, and A. O. Woodfold, *Am. Mineral.*, **21**(1936), 238). On the other hand, it was described that x-ray powder photographs of saponite and montmorillonite show marked resemblance (C. Palache and H. E. Vassar, *Am. Mineral.*, **10**(1925), 417; P. F. Kerr, *Am. Mineral.*, **22**(1937), 534). From these references and the present writer's study, it is strongly suggested that there is an intimate relation between garnierite and saponite.

It is noticed from earlier descriptions as well as from the writer's observation that these minerals just enumerated all associate intimately with opal or volcanic glass and it is possible that the opal or glass is an important factor for the synthesis of these minerals in nature. The writer also noticed that, in Japan, nontronite or "lemborgite" is often the main constituent of some of the diabase or schalstein.

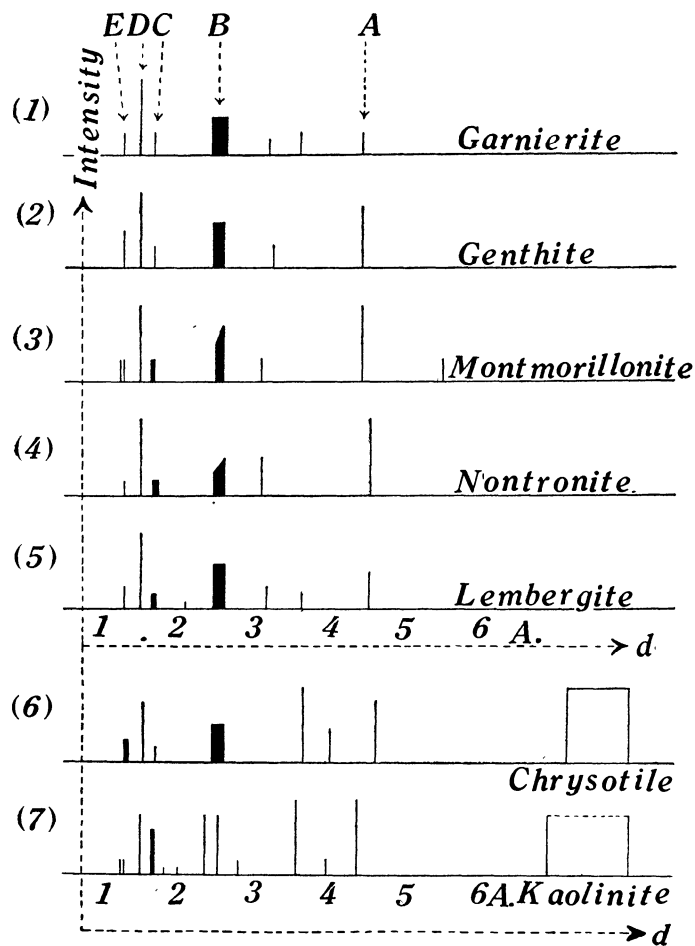


Fig. 39. Diagrammatic expression of mean values of interplanar distances—(d in A.)—of strong reflections and mean intensities of powder photographs of garnierite, genthite, montmorillonite, and nontronite, compared with the powder photographs of chrysotile (Daikwōkō, Manchoukuo) and kaolinite (the Zao mine, Miyagi Prefecture). Unfiltered Co radiation. Camera radius 28.65 mm. The lengths of lines in this diagram show roughly the intensities of the reflections.

Table 12. X-ray Powder Photographs of Garnierite.

Fig. 38 (1)			Fig. 38 (2)			Fig. 38 (3)			Fig. 38 (4)			Fig. 38 (5)			Fig. 38 (6)			Mean		
I	$2l$ (cm.)	d (A.)	I	$2l$ (cm.)	d (A.)	I	$2l$ (cm.)	d (A.)	I	$2l$ (cm.)	d (A.)	I	$2l$ (cm.)	d (A.)	I	$2l$ (cm.)	d (A.)	I	d (A.)	n
3	2.30	4.48	3	2.35	4.39	3	2.33	4.43	3	2.35	4.39	3	2.35	4.39	2	2.30	4.48	3	4.43	6
															4	2.65	3.90	(4)	(3.90)	(1)
			3	2.90	3.57	3	2.85	3.63	2	2.80	3.70	2	2.85	3.63	4	2.90	3.57	3	3.62	5
3	3.25	3.20				2	3.25	3.20	2	3.20	3.24	2	3.25	3.20				2	3.21	4
5	3.95	2.65	5	4.00	2.61	5	3.95	2.65	5	3.95	2.65	4	3.95	2.65	5	3.95	2.65	5	2.65	6
5	4.20	2.50	5	4.35	2.41	5	4.30	2.44	5	4.40	2.39	4	4.30	2.44	3	4.25	2.47	5	2.44	6
															3	5.00	2.12	3	2.12	1
3	6.35	1.70	3	6.40	1.69	3	6.40	1.69	3	6.40	1.69	3	6.40	1.69	3	6.35	1.70	3	1.69	6
10	7.20	1.52	10	7.20	1.52	10	7.15	1.52	10	7.18	1.52	10	7.15	1.53	10	7.13	1.53	10	1.52	6
3	8.55	1.32	3	8.55	1.32	3	8.55	1.32	3	8.50	1.32	3	8.55	1.32	3	8.55	1.32	3	1.32	6
			3	8.70	1.23				3	8.70	1.23							(3)	(1.23)	(2)

I : Intensity; d : Measured spacing; $2l$: Distance between two corresponding powder lines measured on the film;
 n : Number of powder lines measured.

Table 13. X-ray Powder Photograph of Genthite (North Carolina) (Fig. 38 (7)).

<i>I</i>	<i>2l</i> (cm.)	<i>d</i> (A.)
8	2.32	4.43
3	{ 3.05	3.40
3		3.10
5	{ 4.00	2.61
5		2.47
3	6.40	1.69
10	7.15	1.52
3	8.55	1.32

I: Intensity; *d*: Measured Spacing; *2l*: Distance between two corresponding powder lines measured on the film.

Table 14. X-ray Powder Photograph of Pimelite (Kosemütz) (Fig. 38 (8)).

	<i>I</i>	<i>2l</i> (cm.)	<i>d</i> (A.)	*	hkl
G	7	{ 2.25	4.58	—	—
G	7		4.21	—	—
Q	—	2.80	3.70	(3.71)**	—
Q	—	3.10	3.35	3.34	101
G	7	{ 4.00	2.61	—	—
G	7		2.44	—	—
Q	—	4.60	2.29	2.276	102
Q	—	4.95	2.14	2.123	200
Q	—	5.90	1.82	1.814	112
G	3	{ 6.30	1.71	—	—
G	3		1.66	—	—
G	10	7.15	1.52	—	—
Q	—	8.07	1.38	1.379	212
G	7	8.67	1.30	—	—

G: Powder lines due to genthite (or garnierite). Q: Powder lines due to quartz. * Calculated values of the spacings of powder lines of quartz. ** After J. Ch. J. Favejee, *Z. Krist.*, **100**(1939), 425. *I*: Intensity. *d*: Measured Spacing. *2l*: Distance between two corresponding powder lines measured on the film.

Table 15. X-ray Powder Photographs of Montmorillonite.

Fig. 38 (15)			Fig. 38 (16)			Fig. 38 (17)			Mean		
<i>I</i>	$2l$ (cm.)	<i>d</i> (Å.)	<i>I</i>	$2l$ (cm.)	<i>d</i> (Å.)	<i>I</i>	$2l$ (cm.)	<i>d</i> (Å.)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å.)	<i>n</i>
3	2.05	5.02	3	2.10	4.91				3	4.97	2
10	2.33	4.43	10	2.23	4.43	10	2.35	4.39	10	4.42	3
						4	{ 3.05	3.40	4	{ 3.40	1
						4	{ 3.25	3.20	4	{ 3.20	1
3	3.35	3.10	3	3.35	3.10				3	3.10	2
6	{ 4.05	2.58	6	{ 4.05	2.58	8	{ 4.05	2.58	7	{ 2.58	3
6	{ 4.15	2.52	6	{ 4.20	2.50	8	{ 4.15	2.52	5	{ 2.47	3
3	{ 4.35	2.41	3	{ 4.25	2.47						
3	{ 6.32	1.71	3	{ 6.35	1.70	2	{ 6.30	1.71	3	{ 1.71	3
3	{ 6.56	1.65	3	{ 6.55	1.65	2	{ 6.60	1.64	3	{ 1.65	3
8	7.33	1.50	8	7.30	1.50	5	7.30	1.50	7	1.50	3
						2	8.05	1.38	2	1.38	1
3	8.75	1.29	3	8.65	1.31				3	1.30	2
						2	8.82	1.28	2	1.28	1
3	9.15	1.25	2	9.10	1.25				3	1.25	2

n: Number of powder lines measured; *I*: Intensity; *d*: Measured spacing;
 $2l$: Distance between two corresponding powder lines measured on the film.

Table 16. X-ray Powder Photographs of Nontronite.

Fig. 38 (18)			Fig. 38 (19)			Fig. 38 (20)			Mean		
<i>I</i>	$2l$ (cm.)	<i>d</i> (Å.)	<i>I</i>	$2l$ (cm.)	<i>d</i> (Å.)	<i>I</i>	$2l$ (cm.)	<i>d</i> (Å.)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å.)	<i>n</i>
1	2.05	5.02							1	5.02	1
10	2.25	4.58	10	2.28	4.52	10	2.30	4.48	10	4.53	3
1	2.75	3.76							1	3.76	1
						2	3.15	3.29	2	3.29	1
5	3.30	3.15	4	3.33	3.13	5	3.40	3.06	5	3.11	3
5	{ 3.95	2.65	5	{ 3.96	2.64	5	{ 4.00	2.61	5	{ 2.63	3
↓	{ 4.35	2.41	5	{ 4.15	2.52	5	{ 4.20	2.50	5	{ 2.47	3
2	{ 4.35	2.41	5	{ 4.15	2.52	3	{ 4.25	2.47	3	{ 2.47	3
2	{ 6.15	1.75	2	{ 6.15	1.75	3	{ 6.25	1.72	2	{ 1.74	3
2	{ 6.45	1.68	2	{ 6.45	1.68	3	{ 6.50	1.66	2	{ 1.67	3
10	7.15	1.53	10	7.15	1.53	10	7.23	1.52	10	1.53	3
2	8.45	1.33	2	8.55	1.32	3	8.65	1.31	2	1.32	3
2	8.90	1.28	2	8.95	1.27	3	9.03	1.26	2	1.27	3

n: Number of powder lines measured; *I*: Intensity; *d*: Measured spacing;
 $2l$: Distance between two corresponding powder lines measured on the film.

Table 17. Comparison of Mean Values of Measured Spacings (in Å.) and Mean Intensities (I) of Strong Powder Lines in each of the Powder Photographs of Garnierite, Genthite (Pimelite), "Lembergite", Montmorillonite, and Nontronite (Pinguite).

Garnierite			Genthite and Pimelite			"Lembergite"			Montmorillonite			Nontronite and Pinguite		
<i>I</i>	<i>d</i> (Å.)	<i>n</i>	<i>I</i>	<i>d</i> (Å.)	<i>n</i>	<i>I</i>	<i>d</i> (Å.)	<i>n</i>	<i>I</i>	<i>d</i> (Å.)	<i>n</i>	<i>I</i>	<i>d</i> (Å.)	<i>n</i>
									3	4.97	2			
3	4.43	6	8	4.42	2	5	4.51	6	10	4.42	3	10	4.53	3
3	3.62	5	3	{3.40	1	2	3.63	3						
2	3.21	4	3	{3.10	1	3	3.17	3	3	3.10	2	5	3.11	3
5	{2.65	6	6	2.61	2	6	{2.63	6	7	{2.58	3	5	{2.63	3
5	{2.44	6	6	2.47	2	6	{2.47	6	5	{2.50	3	3	{2.47	3
						1	2.11	3						
3	1.69	6	3	1.69	2	2	{1.73	6	3	{1.71	3	2	{1.74	3
						2	{1.66	6	3	{1.65	3	2	{1.67	3
10	1.52	6	10	1.52	2	10	1.53	6	7	1.50	3	10	1.53	3
3	1.32	6	5	1.31	2	3	1.32	6	3	1.30	2	2	1.32	3
									3	1.25	2	2	1.27	3

n: Number of powder lines measured; *I*: Intensity; *d*: Measured spacing.

The writer wishes to acknowledge his great indebtedness to Dr. T. Ito, of the Mineralogical Institute at Imperial University, Tokyo, for interest and help shown throughout this work. He also expresses his sincere thanks to Drs. T. Kato, S. Tsuboi, and Y. Otuka, of the Geological Institute at Imperial University, Tokyo, for continuous encouragement and advice and to Dr. E. Minami, of the Chemical Institute at Imperial University, Tokyo, for valuable criticism given for this study. The writer also wishes to take this opportunity to express his thanks to the Council of the Foundation for the Promotion of Scientific and Industrial Researches of Japan for aid granted to defray the expense of printing this paper.

Mineralogical Institute, Imperial University, Tokyo.

Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloid-erscheinungen. IX Mitteilung: Über die Peptisation hochgereinigten HgS-Niederschlags durch Ultraschall.

Von Naoyasu SATA und Haruhiko OKUYAMA.

(Eingegangen am 28. Juni 1943.)

(1) *Einleitung*: Im vorhergehenden Experiment haben wir gezeigt, dass die Peptisationserscheinung von aus HgCl_2 -Lösung mit H_2S gefällttem HgS nicht nur von dem sogenannten Peptisator oder Stabilisator (in diesem Fall das H_2S) abhängig ist, sondern dass auch Spuren von dritten Substanzen dazu eine wichtige Rolle spielen⁽¹⁾. Diese Substanzen können einmal Verunreinigungen, welche während der Experimente zufällig hineingekommen sind, ein andermal die unvermeidliche Beimengung von Nebenprodukten, die während der Kolloidsynthese entstanden sind, sein. In unserem Fall sind nach H_2S -Durchleiten als Reaktionsprodukt ausser HgS-Niederschlag, HCl und überschüssiges H_2S zu zählen. Da das gasförmige H_2S viel leichter als HCl auszutreiben ist, haben wir das Unterscheidungsmerkmal bei der Reinigung des HgS-Niederschlags mit Cl-Konzentration antibat angenommen. So konnten wir durch die vergleichenden Untersuchungen der Cl-Konzentration und Peptisierbarkeit feststellen, dass der HgS-Niederschlag, durch die Reinigung durch Kochen und Dekantieren zuerst mit H_2S -Durchleiten nicht peptisierbar und endlich mit einfachem Ultraschall-Beschallen zu beständigem System auch nicht mehr peptisierbar wird. Aber es hat sich geklärt, dass die Suspension dieses hochgereinigten HgS durch Mitwirkung von Ultraschall und dritten Substanzen (der sogenannte Stabilisator oder Peptisator und sogar die gewöhnlich der Beständigkeit schädlich gedachten Nebenprodukte oder Beimengungen) wieder beständig peptisieren lässt.

Die vergleichende Untersuchung dieser Ultraschall-Peptisation und gewöhnliche Peptisationserscheinungen ist nicht nur zum Studium kolloidwissenschaftlicher Wirkung von Ultraschall nötig, sondern es handelt sich auch um die Erklärung des Mechanismus der Stabilisierung und Koagulation disperser Systeme.

(2) *Mikro- und ultramikroskopische Untersuchung Ultraschall-beschallter HgS-Suspension*. Wie schon erwähnt, wird der HgS-Niederschlag nach der Reinigung durch Kochen und Dekantieren im Quarzgefäß von mehr als 50–60 Tagen, weder durch H_2S noch durch Ultraschall beständig peptisierbar⁽¹⁾. Beim Absetzungsvorgang nach beiden Behandlungen sieht man aber doch einen bemerkenswerten Unterschied. Und zwar setzt sich die H_2S -geleitete Suspension sofort ab und die Flüssigkeit wird ganz klar. Der HgS-Niederschlag lässt dadurch keine Änderung merken: er

(1) N. Sata und Y. Niwase, *Kolloid-Z.* **81** (1937), 294.

ist wie vorher flockig grob. Dagegen verhält sich die Ultraschall-beschallte Suspension vollkommen anders. Sie ist gleich nach dem Beschallen vollkommen undurchsichtig und sieht sehr beständig aus, aber nach einigen Stunden setzt sie sich von oben langsam ganz klar ab. Dass der Vorgang in Abhängigkeit variierender Niederschlag-Menge der Bodenkörperregel folgt und wie ein System aus voneinander chemisch indifferenten Substanzen, wie es z.B. bei wässriger Suspension von Quarzpulver der Fall ist, verhält, haben wir auch hingewiesen. Um nun den Vorgang genauer zu erfassen, haben wir zuerst die mikro- und ultramikroskopische Untersuchungen an Ultraschall-beschallte Suspension ausgeführt.

Abb. 1.

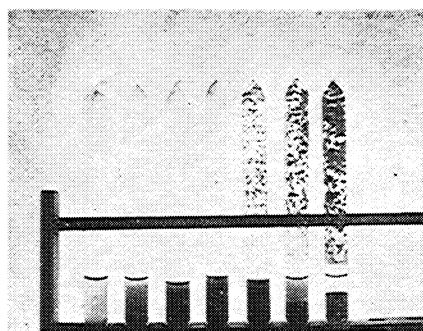


Abb. 5. [mittlere Bodenkörpermenge.
Maximum-Dispersion.
gleich nach Beschallung.]

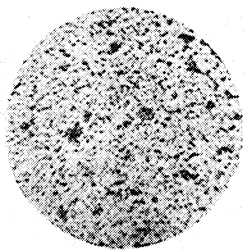


Abb. 6. (1 Tag nach Beschallung.)

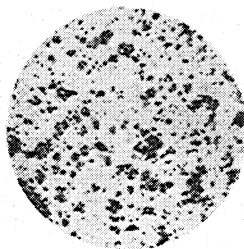
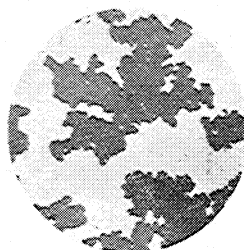


Abb. 2. (grosse Bodenkörpermenge.)
Minimum-Dispersion.)



(Vor Beschallung.)

Abb. 3. (gleich nach Beschallung.)

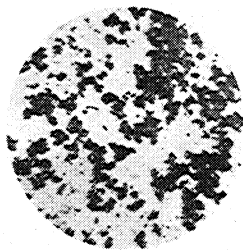
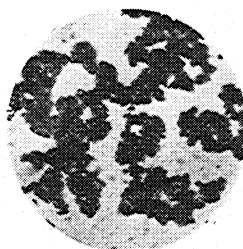


Abb. 4. (1 Tag nach Beschallung.)



Mikrophotographische Ausstattung [Objektiv, Leitz, 6 : Okular, Leitz, 15× :
Kamera, Leitz, Makam : Vergrößerung 675.]

Da die Dispersion (oder Koagulation) kolloider Systeme von der Bodenkörpermenge abhängig ist, wurde die mikro- und ultramikroskopische Untersuchung mit besonderer Rücksicht der Bodenkörperregel durchgeführt⁽²⁾. Abb. 1 ergibt die Ultraschall-Dispergierung in Abhängigkeit der Bodenkörpermenge (Bodenkörperregel), Abb. 2–6 sind die mikroskopischen Bilder bei dem Dispersionsmaximum (mittlere Bodenkörpermenge) und Dispersionsminimum (grosse und kleine Bodenkörpermenge). Man sieht, dass bei grosser Bodenkörpermenge die Suspension nach 1 Tage schon fast vollkommen grobe Flocken koaguliert.

Dahingegen mit der Suspension einer mittleren Niederschlag-Menge der Grad der Koagulation ein viel geringerer ist, was sich aus der Bodenkörperregel erwarten liess. Es ist besonders bemerkenswert, dass trotzdem die beiden Suspensionen, die der Abb. 3 und 5 entsprechen, 1-Tag nach dem Beschallen, in Reagenzgläsern anscheinend ganz gleicherweise klar abgesetzt sind, die Mikrostrukturen ihrer Sedimente jedoch wie Abb. 4 und 6 zeigen, ein vollkommen anders Bild ergeben. Daraus kann man schliessen, dass bei dem Dispersionsmaximum, sich die merkliche Menge der Teilchen jedes einzeln separat absetzt, ohne sich zu groben Flocken zu aggregieren. Mit anderen Worten, obwohl die Teilchen genügend feinzerteilt sind, so können sie doch ohne Stabilisator nicht beständig bleiben. Eine Stütze über die Vermutung einer speziellen Koagulationsmodelle liegt vor, welche von N. Sata vorgeschlagen wurde zur Erklärung der unregelmässigen Koagulationsreihe von HgS-Sol⁽³⁾.

(3) *Der Zusammenhang zwischen der Wirkung von Ultraschall und H₂S-Wasser.* Die mikroskopische Untersuchung an Ultraschall-beschallte Suspension hat gezeigt, dass in diesem Fall die Koagulation schon gleich nach dem Beschallen (Dispersion) eintritt.

Daraus ersieht man, dass an hochgereinigter HgS-Suspension, der Ultraschall nur eine spontane Dispersion oder Zerteilung, aber keine kolloide Peptisation, d.h. Stabilisierung begleitete Dispersion, verursachen kann. Das könnte wohl infolge Mangels der stabilisierenden Substanzen, welche durch langwieriges Kochen und Dekantieren vollkommen ausgewaschen worden sind, darauf zurückgeführt werden so dass durch Beschallung einmal entstandene hoch disperse Teilchen unstabilisiert sofort koaguliert wurden.

Wie erwähnt, wird wenn die stabilisierende Substanz, wie z.B. H₂S dabei vorhanden wäre, dispergierter HgS in gleicher Zeit stabilisiert und man erhält beständiges HgS-Sol⁽¹⁾. Die Beeinflussung des Hinzufügens stabilisierender Substanzen über die Ultraschallwirkung wurde demnächst untersucht.

Für diesen Zweck haben wir zuerst die hochgereinigte Suspension mit Ultraschall dispergiert, fügten H₂S-Wasser zu und verglichen die zeitliche Änderung der peptisierten Menge (Peptisierbarkeit), indem man 8 ccm beschallte Suspension nach dem Stehenlassen einer bestimmten Zeit 2 ccm H₂S gesättigtes Wasser zugesetzt, 2 Minuten stark mit der Hand geschüttelt

(2) N. Sata und S. Watanabe, *Kolloid-Z.*, **73**(1935), 50; A. von Buzagh, „Kolloidik“ S. 255, (Dresden und Leipzig, 1936).

(3) N. Sata und S. Itô, dieses Bulletin, **18**(1943), 134.

und die Sol-Konzentration nach 1-stündigem Stehenlassen kolorimetrisch verglichen hat. Das Resultat ist auf Abb. 7 übertragen.

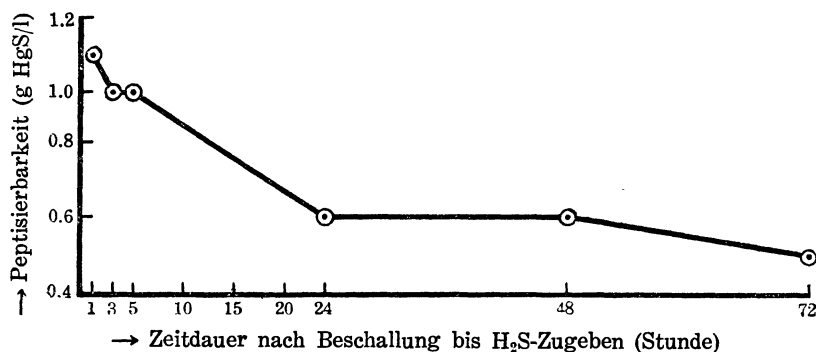


Abb. 7.

Daraus sieht man, dass die Sol-Konzentration d.h. die Peptisierbarkeit innerhalb eines Tages schnell abnimmt und danach fast konstant bleibt. Wir möchten daran erinnern, dass das beschallte System nach einigen Stunden im Reagenzglas sich schon ganz klar absetzt, trotzdem mikroskopisch kein grosser Unterschied wie gleich nach dem Beschallen zu erkennen ist. Dann könnte man schliessen, dass in abgesetztem Bodenkörper dispergierte Teilchen einige Tage noch voneinander unabhängig separat oder wenigstens in sehr lockerem Koagulum-Zustand verbleiben, welche durch einfaches Handschütteln sich wieder dispergieren lassen, die

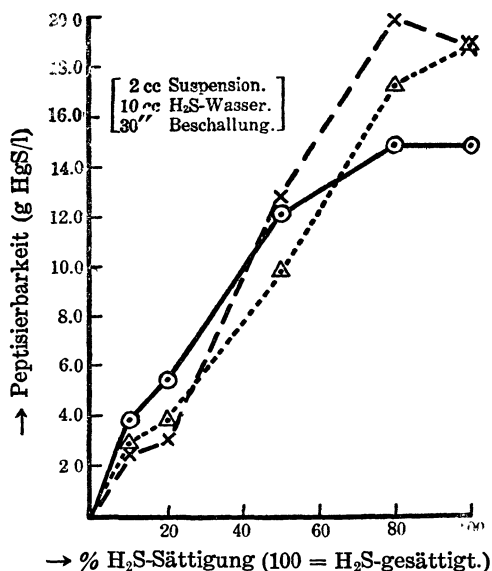


Abb. 8.

in diesem Fall im System zugesetztes stabilisierend wirkendes H₂S zur Peptisation überführt worden sind. Aus der Tatsache, dass die Konzentration jedenfalls ziemlich klein ist (ca 1–1.2 g/l), im Vergleich mit mässig gereinigtem, H₂S-Durchleiten peptisiertem Sol nach Winssinger (5–80 g/l⁽⁴⁾), lässt sich konstatieren, dass durch Ultraschall dispergierte Teilchen, doch grösstenteils in verhältnismässig kurzer Zeit sich koagulieren, weil hier der Stabilisator (H₂S) nach der Beschallung zugefügt worden war. Wie sich die Peptisierbarkeit mit zunehmender H₂S-Menge verhält, wird durch folgende Abb. 8 gezeigt. Der Versuch ist so ausgeführt, dass man zu einer bestimmten Menge

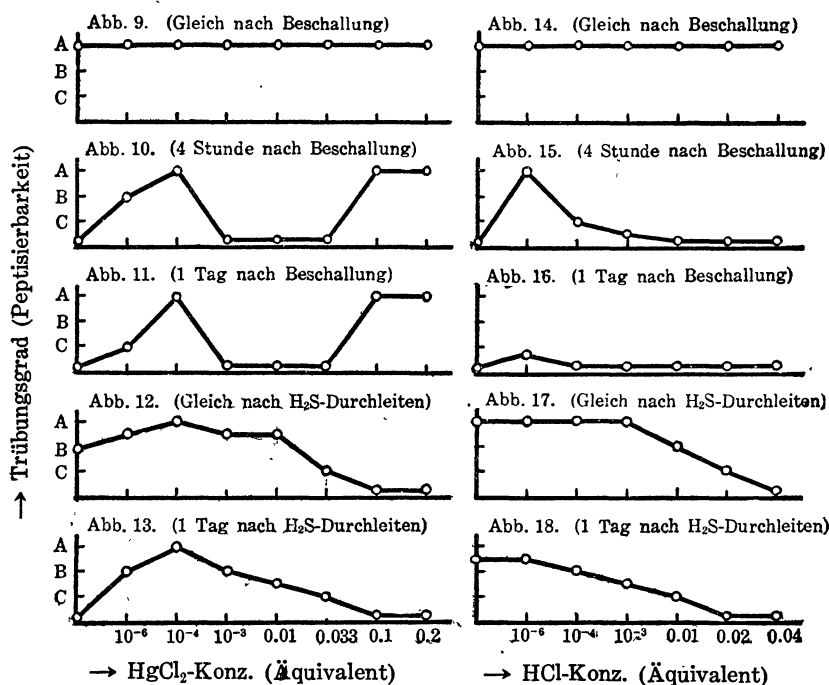
(4) H. Freundlich und K. Schucht, *Z. physikal. Chem.*, **85**(1913), 641.

HgS-Suspension, 10 ccm H₂S-Wasser variierender Konzentrationen hinzugefügt, Ultraschall beschallt (30'') und die peptisierte Menge nach 1 stündigem Stehenlassen bestimmt. H₂S-Konzentration wurde durch Mischen H₂S-gesättigten Wassers und destillierten Wassers reguliert.

Die Sol-Konzentration erreicht ihren Sättigungswert bei 80% H₂S-Wasser aufwärts. Da in diesem Fall der Ultraschall im Vorhandensein stabilisierendes H₂S beschallt wurde, so war die Peptisierbarkeit viel grösser als im vorhergehenden Fall (Abb. 7), wo H₂S nach der Ultraschallbeschallung zugegeben war.

(4) *Der Einfluss anderer Beimengungen.* Wie erwähnt besteht die mögliche Beimengung in unserem Fall, ausser H₂S noch von HCl und HgCl₂. Stöchiometrisch soll nach genügendem H₂S-Durchleiten kein HgCl₂ mehr übrig bleiben. Aber kolloidchemisch ist es sehr wahrscheinlich, dass eine kleine Menge HgCl₂ durch Adsorption und andere Ursache im System noch vorhanden sein kann. Der Einfluss dieser Substanzen auf die Ultraschall-Peptisierbarkeit wurde dann untersucht.

Zu einer Serie HgS-Suspensionen bestimmter Konzentrationen, welche mit variierender Menge HgCl₂ bzw. HCl zugefügt sind, beschallt man zuerst nur den Ultraschall (ohne H₂S) und beobachtet das Peptisationsverhalten. Danach, zur Kontrolle, in den gleichen Proben H₂S durchgeleitet und den Effekt verglichen. Die Ergebnisse sind in folgenden Abb. 9–18 zusammengestellt.



Trübungsgrad { A : Undurchsichtig.
B : Stark getrübt.
C : Halbdurchsichtig.

Allerdings muss beachtet werden, dass der HgS-Niederschlag ohne H_2S , mit HgCl_2 bzw. HCl als Stabilisator beständig peptisieren kann, unter Anwendung von Ultraschall.

Man sieht, dass die Ultraschall-Peptisation im Vorhandensein fremder Substanzen ein reichlich kompliziertes Bild darstellt. Das HgCl_2 zeigt eine Art der Peptisationskurve der unregelmässigen Reihe. Aber das Aussehen des Systems beim ersten bzw. zweiten beständigen Gebiet ist etwas anders. Die Sole im ersten beständigen Gebiete, welche mit kleiner Menge HgCl_2 stabilisiert worden sind, sehen wie gewöhnlich bräunlich schwarz aus.

Hingegen die Sole, welche zum zweiten beständigem Gebiet gehören und eine grössere Menge HgCl_2 enthalten, zeigen ganz andere Farbtöne. Und zwar sind sie viel mehr gräulich als bräunlich, welche an eine andere Art disperser Phase erinnern lässt.

Wenn man daran denkt, dass sich die Farbtöne des HgS beim Niederschlagen aus HgCl_2 -Lösung mit H_2S , weiss→gelb→braun→gräulich braun→schwarz ändern, was das Vorhandensein $\text{HgS}(\text{HgCl}_2)_n$, zwar in verschiedener Dispersität erklärt⁽⁵⁾, so könnte man obengenannten gräulichen Farbton dadurch verstehen, dass das HgS mit HgCl_2 unter Wirkung von Ultraschall einige Verbindungen ergeben hätte, welche den gräulichen Farbton verursacht hat. Um die Ultraschall-Wirkung mit dem des H_2S zu vergleichen, haben wir dieselben Probe nachher mit H_2S durchgeleitet, wodurch wieder ein interessantes Verhalten bemerkt wurde. Wie aus Abb. 12 und 13 zu ersehen ist, zeigt die Peptisationskurve nur einen Stabilisierungsmaximum bei mittleren HgCl_2 -Konzentrationen. Namentlich hier fehlt das zweite Peptisationsmaximum, welches bei Ultraschall-Peptisation zu erkennen war (Abb. 10 und 11). Das lässt sich leicht vom chemischen Standpunkt aus verstehen, dass das HgCl_2 mit H_2S reagiert, einerseits das HgS niederschlägt und andererseits die als Nebenprodukt ausgeschiedene HCl auf das ganze System koagulierend wirkte.

HCl verhält sich einfacher. Sie wirkt stabilisierend in der Nähe 10^{-6} Äquiv. wie Abb. 15 zeigt. Aber die stabilisierende Wirkung ist hier viel schwächer als HgCl_2 und zwar setzten sich die Proben aller HCl -Konzentrationen fast vollkommen, einem Tage nach dem Beschallen (Dispergieren) ab. Es lässt die Vermutung aufkommen, dass die H -Ionen der Beständigkeit sehr schädlich sind. Die Mitwirkung von H_2S erklärt sich hier auch stark stabilisierend. Nach H_2S -Durchleiten ist die Peptisationskurve (Abb. 17) fast gleich wie HgCl_2 als Zusatzstoff (Abb. 12). Hierbei sei bemerkt, dass HCl und H_2S gewöhnlich chemisch nicht reaktionsfähig sind, was aus einem ganz anderen Umstand beim vorhergehenden HgCl_2 und H_2S der Fall war.

(5) *Schlussbemerkung.* Wir möchten zuerst besonders auf die eigentümliche Wirkung des Ultraschalls aufmerksam machen. Das hochgereinigte HgS, lässt sich weder durch H_2S noch durch mechanisches Schütteln oder durch beides, keinesfalls beständig peptisieren. Es lässt sich nur unter Mitwirkung von Ultraschall beständig peptisieren. Andererseits wird mit der Wirkung des Ultraschalls allein, der HgS-Niederschlag

(5) N. I. Morozoff, *Kolloid-Z.*, **36**(1925), 21; N. Sata, dieses Bulletin, **12**(1937), 536.

auch niemals beständig peptisiert, obwohl die Dispersität gleich nach der Beschallung genügend hoch ist.

Um das System beständig zu halten, muss die Ultraschallbeschallung unter Vorhandensein dritter stabilisierend-wirkender Substanzen, wie H_2S , HgCl_2 oder HCl ausgeführt werden.

Im Vergleich mit den Resultaten mikroskopischer Untersuchungen könnte man schliessen, dass man zum Überlegen des Peptisationsmechanismus zwei Stufen, nämlich die Dispersionsstufe und Stabilisierungsstufe voneinander unterscheiden muss. Diese beiden Erscheinungen voneinander separat zu beobachten, ist nicht immer möglich, ja, sogar fast immer unmöglich. Denn zum praktischen Zweck kommt nur stabiles System in Frage, während unstabiles System, obwohl es manchmal sehr hochdispers ist, meistens ausser Acht gelassen wird; selbstverständlich ist auch die Untersuchung desselben nicht einfach. Im obenstehenden konnten wir zeigen, dass der Ultraschall, wenigstens zur Suspension hochgereinigten HgS -Niederschlags nur dispergierend wirkt, aber nicht stabilisierend, hingegen H_2S nur stabilisierend aber nicht dispergierend. Der Ultraschall wird also nicht nur in seiner mechanischen Intensität mit sonstiger Schüttel-Einrichtung unvergleichbar enorme Zerstreuung erzwingen, sondern der Wirkungsmechanismus ist ein ganz anderer. Und zwar treten durch mechanische Zerstreuung dispergierte Teilchen, wegen Schalldruck und Dichte-Unterschied zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel usw. gegen Dispersionsmittel in eine heftige relative Bewegung ein, welche eine starke Reibung zwischen Teilchen und Dispersionsmittel hervorruft⁽⁶⁾. Man kann ohne weiteres erwarten, dass die Teilchen dadurch oberflächlich gereinigt und aktiviert werden. Dass diese aktivierte Teilchen, wenn die stabilisierenden Substanzen dabei vorhanden sind, sie aufnehmen, um sich zu stabilisieren, ist sehr leicht verständlich. Kolloidwissenschaftlich stellt diese Wirkung des Ultraschalls eine neue Methode der Kolloidsynthese dar, welche die bestimmte Menge reiner Substanz unter Anwendung bestimmter Menge geeigneter stabilisierender Substanzen beständig dispergieren vermögen. Die Wichtigkeit dieses sogenannten „definiertes Sol“ in der Kolloidwissenschaft brauchen wir nicht weiter zu betonen⁽⁷⁾.

Ein Beispiel solcher Anwendung haben wir bei der Untersuchung unregelmässiger Koagulationsreihe schon gezeigt.

Zusammenfassung.

(1) Die Peptisationserscheinung hochgereinigter HgS -Suspension durch Ultraschall wurde untersucht.

(2) Durch die mikroskopische Untersuchung machte man die Feststellung, dass der Ultraschall beschallte HgS einige Zeit nach dem Beschallen noch feindispers bleibt, obwohl die Suspension desselben sich nach einigen Stunden ganz klar absetzt.

(3) Die Beeinflussung der als Stabilisator oder Peptisator genannte

(6) L. Bergmann, „Der Ultraschall“, S. 166, Berlin (1937).

(7) Wo. Pauli, „Elektrochemie der Kolloide“, Wien (1929): H. Freundlich, „Kapillarchemie“, Bd. II, S. 89, Leipzig (1932).

Substanzen—in diesem Fall, H_2S , HgCl_2 und HCl —über Ultraschalleffekt wurde vergleichend untersucht.

(4) Der Ultraschall hat nur dispergierende Wirkung an hochgereinigtem HgS . Man kann keinesfalls ein beständiges System erhalten ohne Hinzufügen stabilisierender Substanzen.

(5) Es ergab sich dadurch der Hinweis, dass man bei der sogenannten Peptisationserscheinung, die Dispersions- und Stabilisierungsstufe unterscheiden muss.

(6) In diesem Fall handelt es sich bezüglich des Ultraschalls nur um die Dispersionsstufe, und H_2S hat nur mit der Stabilisierungsstufe zu tun.

(7) Diese Wirkung des Ultraschalls stellt uns eine neue Methode der Kolloidsynthese zur Verfügung, welche uns eine einfache Herstellungsmöglichkeit definiertes Sols erwarten lässt.

Diese Forschung wurde auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka
und Siomi-Institut für physikalische und
chemische Forschung.*

Über die Konstitution des Isotemisin.

Von Yasuhiko ASAHINA und Tyunosin UKITA.

(Eingegangen am 27. Juli 1943.)

Früher haben Nakamura und Ohta⁽¹⁾ aus der Mutterlauge des Temisin eine Substanz $C_{15}H_{22}O_3 \cdot H_2O$ isoliert. Nach ihnen soll es ein Oxylakton sein und genau so wie bei Temisin durch Selen-Abbau 1-Methyl-7-äthyl-naphthalin liefern. Was die Natur des Hydroxyls anbetrifft, so halten sie es für tertiär, weil sie bei der Chromsäure-Oxydation daraus kein Keton erhalten konnten. Da Nakamura und Ohta dem Temisin die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ zukommen liessen, so nannten sie die neu entdeckte Substanz „Dihydro-isotemisin“.

Nachdem es sich herausgestellt hatte, dass Temisin⁽²⁾⁽³⁾ eine monocyclische Verbindung $C_{15}H_{22}O_3$ ist, so wurde die Vorsilbe „Dihydro“ für die in Frage stehende Substanz überflüssig. Von jetzt an nennen wir die letztere bloss „Isotemisin“.

Da Isotemisin bei der Ozonolyse, genau so wie Temisin, zwei Mole Formaldehyd abspaltet und bei der Hydrierung 2 Mole Wasserstoff ab-

(1) *Proc. Imp. Acad.* (Tokyo), **10**(1934), 215; *J. Pharm. Soc. Japan*, **54**(1934), 731.

(2) *J. Pharm. Soc. Japan*, **60**(1940), 72; *Chem. Zentr.* (1940), II, 1879.

(3) *J. Pharm. Soc. Japan*, **61**(1941), 376; *Ber.* **74**(1941), 952.

sorbiert, so glaubten wir zunächst, dass sich das Isotemisin vom Temisin nur durch die Haftstellung und Natur der Alkohol-Gruppe unterscheidet. Also haben wir versucht, bei beiden Substanzen die Alkohol-Gruppe wegzuschaffen und die so entstandenen Desoxy-Verbindungen mit einander zu vergleichen.

Zu diesem Zweck haben wir das Tetrahydro-temisin (VIII) mit Phosphorpentabromid behandelt, wobei ein flüssiges Produkt $C_{15}H_{25}O_2Br$ (IX) erhalten wurde. Beim Reduzieren mit Zink und Essigsäure liefert das letztere das erwartete Desoxy-temisin $C_{15}H_{26}O_2$ (V) vom Schmp. 122° . Demgegenüber liefert das Tetrahydro-isotemisin (II) ebenfalls bei gleicher Behandlung ein flüssiges Bromderivat (III), dessen Bromgehalt nur bis 76% der Theorie beträgt. Beim Entbromieren wurden daraus zwei Produkte erhalten. Das eine ist identisch mit dem oben erhaltenen Desoxy-tetrahydrotemisin—ein Beweis, dass sowohl Temisin als auch Isotemisin dasselbe Kohlenstoff-Gerüst besitzen. Das zweite Produkt bildet eine bimolekulare Verbindung $C_{30}H_{50}O_4$ vom Schmp. 302° (VI). Wohl rührt dieselbe vom α, β -ungesättigten Lakton her, welches aus dem Brom-Derivat beim Berühren mit Zink und Essigsäure entstanden, oder von Anfang an im rohen Bromid (von minderem Brom-Gehalt!) beigemischt ist. Wie Cumarin⁽⁴⁾, Fulylacrylsäureester⁽⁵⁾ u. s. w. würde das α, β -ungesättigte Lakton aus Tetrahydro-isotemisin beim Reduzieren ein in β -Stellung zum Carboxyl mit einander verbundenes, bimolekulares Produkt geben.

Nun liefert das Tetrahydroisotemisin, beim Kochen mit Natrium im Amylalkohol α -Tetrahydrotemisol (X) und Tetrahydrotemisin (VIII), woraus ersichtlich ist, dass Temisin und Isotemisin auch in Bezug auf die Stellung der Alkohol-Gruppe übereinstimmen.

Die Bildung des Monoacetats des Isotemisins und des Monoformiats des Tetrahydro-isotemisins spricht auch dafür, dass die Alkohol-Gruppe des Isotemisins von sekundärer Natur ist. Also trotz des Misslingens von Nakamura und Ohta müsste das Isotemisin doch das zugehörige Keton geben.

Bei sorgfältigem Oxydieren mittels Chromsäure, allerdings mit schlechter Ausbeute, erhielten wir tatsächlich ein Produkt $C_{15}H_{20}O_3$ vom Schmp. 120° , das wir Isotemison (XI) nennen. Weder mit *p*-Nitrophenylhydrazin noch mit Semicarbazid liefert aber dasselbe ein Kondensationsprodukt. Dann haben wir das Tetrahydro-isotemisin in gleicher Weise oxydiert, wobei wir ein Öl $C_{15}H_{24}O_3$ (XII) erhalten, das unter 3 mm Druck gegen 170° (Badetemperatur) siedet. Wir nennen es Tetrahydro-isotemison. Im Gegensatz zum schwach linksdrehenden Tetrahydro-isotemisin ist das Oxydationsprodukt stark rechtsdrehend—ähnlich aber im umgekehrtem Sinne verhält sich das mässig stark rechtsdrehende Tetrahydrotemisin gegen Tetrahydrotemison, welches stärker nach links dreht. Eben sowenig reagiert das Tetrahydroisotemison mit den oben genannten Carbonyl-Reagentien. Durch Einwirkung von Hydroxylamin wurde aber eine minimale Menge eines kristallinischen Produktes isoliert, welches sich durch Misch-Schmelzpunktbestimmung als identisch mit Tetrahydro-

(4) *J. Pharm. Soc. Japan*, **39**(1919), 97.

(5) *Ibid.*, **37**(1917), 391.

temison-oxim erwies. Wohl beim Rektifizieren bei höherer Temperatur lagerte sich das Tetrahydro-isotemison in kleiner Menge in Tetrahydro-temison um. Eine Beimischung von Tetrahydrotemisin im Ausgangsmaterial ist ausgeschlossen, weil wir aus einem häufig umkristallisierten, tadellosen Isotemisin-Präparat ausgegangen sind.

Wird nun das Tetrahydro-isotemison mit Acetanhydrid und Natriumacetat gekocht, so verliert es ein Mol Wasser und geht in eine kristalline Verbindung $C_{15}H_{22}O_2$ vom Schmp. 82° (XIII) über. Dieselbe absorbiert bei der katalytischen Hydrierung drei Mole Wasserstoff und geht in eine gegen Permanganat beständige Säure über. Da die letztere kein Lakton bildet, so ist sie wohl von der Verbindung (XIII) abgeleitete Desoxysäure. Infolgedessen bildet die Verbindung (XIII) ein Isomeres des Anhydro-enollaktone abgeleitet vom Tetrahydrotemison.

Da bei der Ozonolyse des Isotemisins wenigstens zwei Mole Formaldehyd, aber kein Aceton gebildet sind, so müsste zwei Vinyl-(bzw. Vinyliden-) Gruppe vorhanden. Für die Doppelbindungen sind nur drei Stellungen (1-2, 3-4 und 11-12) möglich, von denen 11-12 auszuschließen ist, weil das Tetrahydro-isotemisin bei der Hydrierung des Isotemisins fast quantitativ, d.h. ohne Beimischung eines stereo-isomeren, gebildet wird.

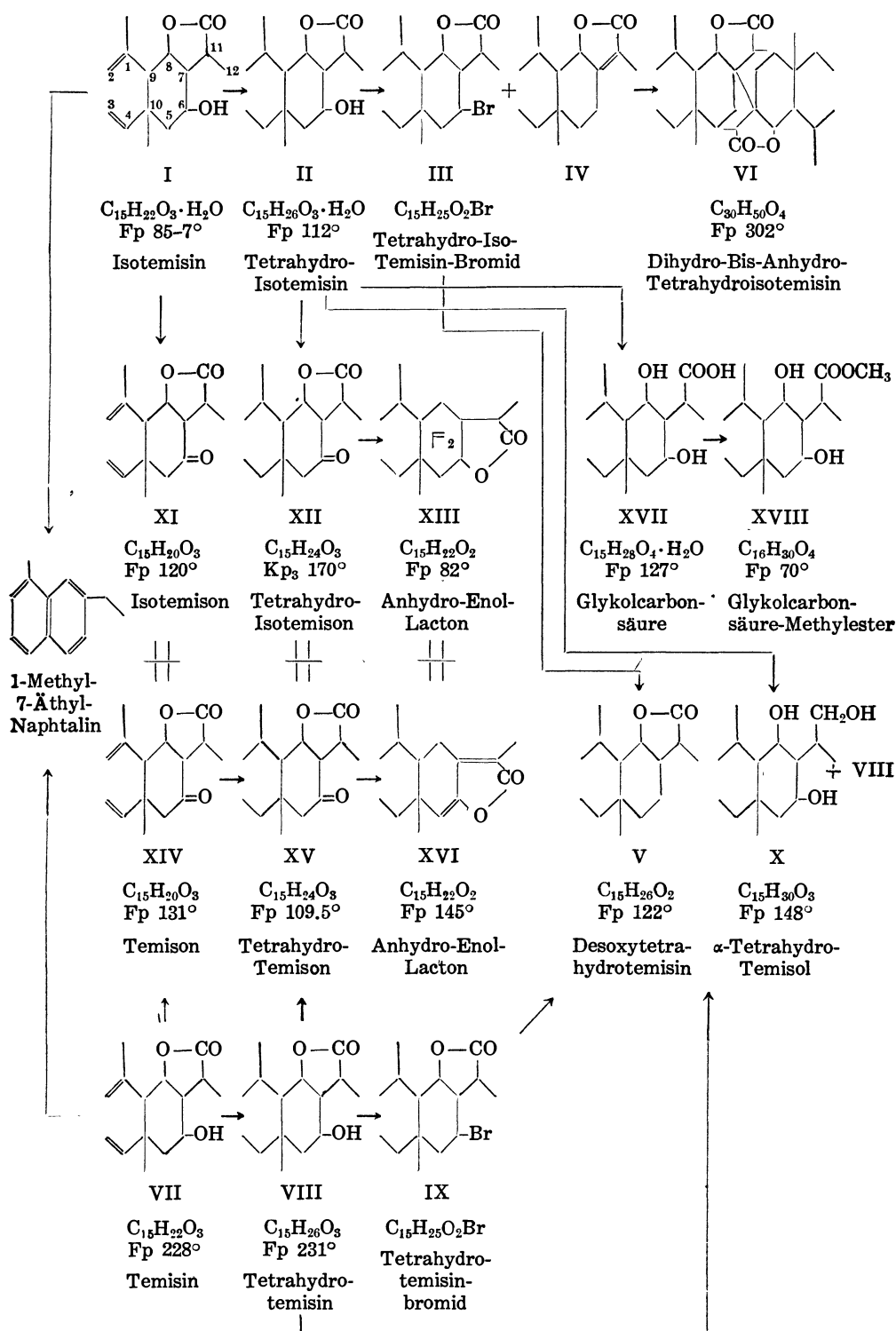
Im folgenden werden die Umwandlungen des Isotemisins mit denen des Temisins strukturell verglichen (Siehe S. 341).

Aus oben erwähnten Tatsachen geht hervor, dass die Verbindungen der Isotemisin-Gruppe unbeständig sind und durch energische Behandlung in die der Temisin-Gruppe übergehen. Der Unterschied bei beiden Gruppen beruht nicht auf die Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoffatome, sondern ist ausschliesslich auf die verschiedene, räumliche Lage des ganzen Moleküls, etwa im Sinne der Wannen- und Sesselformen, zurückzuführen.

Zum Beispiel erklären wir die Bildung des Desoxy-tetrahydrotemisin aus Tetrahydro-isotemisin in der Weise, dass sich das letztere durch Einwirkung von Phosphorpentabromid grösstenteils zu Temisin-Typus umlagert und dasselbe Brom-Derivat wie aus dem Tetrahydro-temisin bildet, während ein kleinerer Anteil von echtem Isotemisin-Typus unter Wasserabspaltung und darauffolgender Verschiebung der Doppelbindung zum α , β -ungesättigten Lakton (Anhydro-tetrahydro-isotemisin) übergegangen ist. Bei milderer Reduktion ging das letztere in Dihydro-bis-anhydro-tetrahydro-isotemisin, welches wir⁽⁶⁾ früher schlechthin Bis-desoxy-tetrahydro-isotemisin nannten. Beim Ersatz des 6-Hydroxyls durch Brom könnte man wohl eine Racemisierung des betreffenden Kohlenstoffatoms, wenigstens teilweise, erwarten. Diese Komplikation kommt hier nicht in Betracht, indem die asymmetrische Natur desselben beim Entbromieren verschwindet. Sonst ist der Konfigurationswechsel an irgendeinem asymmetrischen Kohlenstoffatom kaum denkbar.

Beim Kochen mit verdünnter, wässriger Lauge wird das Tetrahydrotemisin zur zugehörigen Oxsäure verseift. Die Geschwindigkeit der

(6) *J. Pharm. Soc. Japan*, **63**(1943), 30.



Laktonbildung des 8-Hydroxyls ist viel grösser als die des 6-Hydroxyls, sodass sich beim Ansäuern das ursprüngliche Tetrahydro-temisin allein zurückbildet und keine Bildung anderen Laktons gebunden mit dem 6-Hydroxyls beobachtet wird. Dagegen liefert das Tetrahydro-isotemisin bei gleicher Behandlung eine beständige Oxysäure (Glykol-carbonsäure XVII), die wohl dadurch zustande kam, dass die räumliche Anordnung der funktionellen Gruppen die sofortige Laktonbildung weder mit dem 6- noch mit dem 8-Hydroxyls zulässt. Destilliert man aber die Oxysäure im Vakuum, so geht sie in ein Lakton über, dessen Schmp., auch nach dem Umlösen aus verd. Alkohol unscharf (83–95°) ist. Wohl dürfte dasselbe ein Gemisch von Tetrahydro-temisin und Tetrahydro-isotemisin sein.

Beim Kochen mit Natrium im Amylalkohol wird das Tetrahydro-isotemisin zu Tetrahydrotemisin stabilisiert und dann in α -Tetrahydro-temisol übergeführt.

Ein scheinbarer Widerspruch zu unserer Auffassung über die Isomerie des Temisins und Isotemisins ist die Nicht-Identität der Enollaktone (XVI) und (XIII). Wohl ist der Grund darin zu suchen, dass bei beiden die Stellungen der Doppelbindungen verschieden sind. Wegen des Mangels an Material konnten wir die Frage nicht verfolgen.

Das Drehungsvermögen des über Phosphorpentoxyd getrockneten Isotemisins ist $[\alpha]_D +22.11^\circ$. Entwässert man dasselbe durch Destillieren unter vermindertem Druck, so erhält man ein zähes Öl, welches optisch inaktiv ist. Beim Umlösen aus verd. Alkohol gewinnt man aber daraus das ursprüngliche Isotemisin. Wenn sich ein Viertel des Isotemisins beim Destillieren im Vakuum zu Temisin ($[\alpha]_D$ ung. $+70^\circ$) stabilisiert, so kann es vorkommen, dass der Dreh-Wert des Gemisches fast gleich Null sein wird.

Es bleibt noch eine Frage zu beantworten, dass warum es zwei verschiedene Tetrahydro-temisole gibt. Da das Temisol durch Kochen mit Natrium im Amylalkohol entstanden ist, so ist es möglich, dass dabei eine Umwandlung von Methyl-vinyl-Gruppe an 9-Kohlenstoffatom wenigstens teilweise zu Isopropyliden-Gruppe stattgefunden hat. Tatsächlich liefert das Temisol bei der Ozonolyse eine nachweisbare Menge Aceton. Also ist es kein Wunder, dass daraus dargestellte β -Tetrahydrotemisol eine an 9-Kohlenstoffatom konfiguratativ verschiedene Verbindung enthält. Dagegen ist das α -Tetrahydro-temisol aus Tetrahydro-temisin entstanden, dessen Konfiguration an 9-Kohlenstoffatom einheitlich ist.

Beschreibung der Versuche.

Isotemisin⁽⁷⁾ (I). Beim Umlösen aus 50%igem Alkohol bildet es farblose Prismen vom Schmp. 85–87°. 24.227 mg Subst. in abs. Alkohol zu 1 cc gelöst, $\alpha_D = -0.25^\circ$ (19°, 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{19} = -10.32^\circ$.

$C_{15}H_{22}O_3 \cdot H_2O$. Ber. C 67.16, H 8.95. Gef. C 67.14, H 8.83. 52.068 mg Subst. verloren 3.523 mg H_2O (getrocknet über P_2O_5).

(7) Das Ausgangsmaterial verdanken wir Herrn H. Nakamura, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

$C_{15}H_{22}O_3 \cdot H_2O$. Ber. H_2O 6.72. Gef. H_2O 6.77.

Das wasserfreie Isotemisin bildet farbloses, kristallinisches Pulver vom Schmp. $70-73^\circ$. 20.303 mg Sbst. in Chloroform zu 1 cc gelöst, $\alpha_D = -0.45^\circ$ (24° , 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{24} = -22.11^\circ$.

Beim Destillieren im Vakuum bildet das Isotemisin farbloses, zähes Öl, welches auch bei genügender Konzentration optisch fast inaktiv ist. Beim Umlösen aus verd. Alkohol wird aber aus demselben Präparat das linksdrehende Isotemisin grösstenteils zurückgewonnen.

0.62 g entwässertes Isotemisin absorbiert in Eisessig (Platinosyd als Katalysator) 120 cc Wasserstoff (21° , 750.8 mm), woraus sich 2 Doppelbindungen berechnen lassen.

Acetat: Man löst 0.12 g entwässertes Isotemisin in einem Gemisch von je 2 cc Pyridin und Acetanhydrid, lässt bei 20° 20 Stunden stehen, und dann trägt in Wasser ein. Das so ausgeschiedene Produkt bildet beim Umlösen aus Alkohol (50%) farblose Nadeln vom Schmp. $133-134^\circ$. Eine Mischprobe mit dem nach Nakamura und Ohta dargestellten Acetyl-isotemisin zeigte keine Schmelzpunktniedrigung.

Ozonolyse des Isotemisins. Man löst 0.3 g Isotemisin (getrocknet bei 60°) in 20 cc Chloroform und sättigt die Lösung unter Eiskühlung mit ozonisiertem Sauerstoff. Nach Verjagen des Chloroforms bei Zimmertemperatur fügt man dazu 25 cc Wasser, erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade und destilliert 20 cc davon in mit 10 cc Wasser vorgeschickter Vorlage. Dann fügt man dem Destillat 0.4 g Dimedon (gelöst in 10 cc Alkohol). Nach 12 stündigem Stehen wurde 0.1 g Formal-dimedon vom Schmp. 185° erhalten, dessen Menge der 14% der Theorie an Formaldehyd berechnet für 2 Vinyl-Gruppen entspricht.

Tetrahydro-isotemisin (II). Das Hydrierungsprodukt des Isotemisins bildet beim Umlösen aus 50%igem Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 112° . 22.833 mg luftgetrocknete Sbst. in abs. Alkohol zu 1 cc gelöst, $\alpha_D = -0.17^\circ$ (19° , 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{19} = -7.43^\circ$.

$C_{15}H_{26}O_3 \cdot H_2O$. Ber. C 66.12, H 10.37. Gef. C 66.45, H 10.21.

32.237 mg Sbst. über P_2O_5 zur Gewichtskonstanz getrocknet verloren 2.05 mg an Gewicht.

$C_{15}H_{26}O_3 \cdot H_2O$. Ber. H_2O 6.62. Gef. H_2O 6.36.

Das wasserfreie Tetrahydro-isotemisin bildet farbloses, zähes Öl.

$C_{15}H_{26}O_3$. Ber. C 70.81, H 10.31. Gef. C 70.58, H 10.02.

Formiat: Man kocht 0.53 g wasserfreies Tetrahydro-isotemisin in 7 cc Ameisensäure (95%) 4 Stunden und trägt das Produkt im Wasser. Das so ausgeschiedene bildet beim Umlösen aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. $156-157^\circ$.

$C_{16}H_{26}O_4$. Ber. C 68.03, H 9.29. Gef. C 68.14, H 9.41.

Desoxytetrahydrotetemisin (V) aus Tetrahydrotetemisin (VIII). Man erhitzt ein Gemisch von 0.3 g Tetrahydro-tetemisin und 0.8 g Phosphorpentabromid einige Zeit bei 80° , trägt dann das Produkt in Wasser, äthert aus und verdampft den Äther. Der Rückstand (0.37 g) bildet ein bräunliches, zähes Öl und enthält 25.97% Brom (25.20% berechnet für $C_{15}H_{25}O_2Br$).

Nun löst man 0.3 g Brom-Derivat in 100 cc Eisessig, setzt 0.8 g Zinkstaub hinzu, lässt über Nacht stehen, filtriert und trägt das Filtrat in Wasser ein. Der so erhaltene Niederschlag bildet beim Umlösen aus Alkohol farblose Tafeln vom Schmp. 121–122°. 12.019 mg Sbst. in Chloroform zu 1 cc gelöst, $\alpha_D = +0.25^\circ$ (27°, 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{27} = +20.82^\circ$.

$C_{15}H_{26}O_2$. Ber. C 75.54, H 11.00. Gef. C 75.62, H 11.29.

Desoxytetrahydrotemisin (V) und *Dihydro-bis-anhydro-tetrahydro-isotemisin* (VI) aus *Tetrahydro-isotemisin* (II). Man löst wasserhaltiges Tetrahydro-isotemisin in Äther, setzt gebranntes Glaubersalz hinzu, filtriert, verdampft den Äther und destilliert den Rückstand im Vacuum, wobei ein zähes Öl vom Sdp. 185° erhalten wird. Eine kleine Probe des so entwässerten Produktes bildet beim Umlösen aus 50%igem Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 111–112° (wasserhaltiges Tetrahydro-isotemisin!).

Man löst 2.7 g entwässertes Tetrahydro-isotemisin in 50 cc Chloroform, setzt 10 g Phosphorpentabromid hinzu, digeriert 6 Stunden bei 90°, verdampft das Chloroform und extrahiert den Rückstand mit Äther. Der Äther-Rückstand (3.1 g) bildet ein braunrotes Öl und enthält 19.38% Brom (25.20% berechnet für $C_{15}H_{25}O_2Br$). Nun löst man 0.3 g Brom-Derivat in 100 cc Eisessig, setzt 7.3 g verkupfertes Zinkpulver hinzu. Nach einiger Zeit filtriert man ab, verdampft die Essigsäure im Vacuum, wäscht den Rückstand mit Wasser und extrahiert mit Äther. Beim Verdampfen des entsäuerten Äthers verbleibt ein mit Kristallen durchsetztes Öl, welches durch Absaugen von einander getrennt wird. Das ölige Produkt wird destilliert, wobei ein bald erstarrendes Öl vom Sdp. 140–150° erhalten wird. Beim Umlösen aus 50%igem Alkohol bildet es farblose, rechteckige Tafeln vom Schmp. 121–122°, welche beim Mischen mit dem oben erhaltenen Desoxytetrahydrotemisin keine Schmp.-Depression zeigt. 11.825 mg Sbst. in Chloroform zu 1 cc gelöst, $\alpha_D = +0.25^\circ$ (26°, 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{26} = +21.14^\circ$.

$C_{15}H_{26}O_2$. Ber. C 75.54, H 11.00. Gef. C 75.43, H 11.17.

Dihydro-bis-anhydro-tetrahydro-isotemisin: Das durch Absaugen vom öligen Desoxy-tetrahydrotemisin getrennte Nebenprodukt bildet beim Umlösen aus Essigester farblose Prismen vom Schmp. 302°, 20.127 mg Sbst. in Chloroform zu 1 cc gelöst, $\alpha_D = -0.35^\circ$ (22°, 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{22} = -17.39^\circ$.

0.523 mg Sbst. in 6.173 mg Campher gelöst, $\Delta = 7.7^\circ$.

$C_{30}H_{50}O_4$. Ber. C 75.88 H 10.62 Mol. Gew. 474.40.

Gef. C 75.72 H 10.35 Mol. Gew. 440.12.

α -Tetrahydrotemisol (X) und *Tetrahydrotemisin* (VIII) aus *Tetrahydro-isotemisin* (II). 3 g Tetrahydro-isotemisin (entwässert durch Destillation im Vacuum) werden in 70 cc siedendem Amylalkohol gelöst und mit 11.5 g Natrium versetzt. Nach Verschwinden des Natriums wird der Amylalkohol durch Wasserdampf weggetrieben und der klebrige Rückstand (A) mit Äther extrahiert. Die zurückbleibende, alkalische Lösung wird angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung nach Waschen mit Bicarbonat verdampft. Der so erhaltene Rückstand bildet farblose

Tafeln vom Schmp. 231° (aus Alkohol). Eine Mischprobe mit dem Tetrahydro-temisin zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung.

Das neutrale Reduktionsprodukt (A) bildet bei 5 maligem Umlösen aus Gemisch von Essigester und Benzin farblose Prismen vom Schmp. 148°. Die Substanz ist beständig gegen Permanganat, entfärbt kein Brom in Eisessig und färbt sich mit Tetranitromethan nicht. 40.427 mg Sbst. in abs. Alkohol zu 2 cc gelöst, $\alpha_D = +0.43$ (19°, 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{19} = +21.27^\circ$.

$C_{15}H_{30}O_3$. Ber. C 69.72, H 11.71. Gef. C 69.67, H 11.87.

Eine Mischprobe mit dem α -Tetrahydrotemisol zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung.

Hydrolyse des Tetrahydro-isotemisins, Bildung einer Glykol-carbonsäure (XVII). 0.15 g Tetrahydro-isotemisin werden in 10 cc 10%iger Kalilauge eingetragen und 6 Stunden gekocht. Dann wird die Lösung angesäuert, ausgeäthert und der Äther mit Bicarbonatlösung geschüttelt. Beim Ansäuern der letzteren scheidet sich eine Säure aus, die mit Äther extrahiert und dann aus Gemisch von Ligroin und Essigester umgelöst farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 127° bildet.

$C_{15}H_{28}O_4 \cdot H_2O$. Ber. C 62.02, H 10.42. Gef. C 61.96, H 10.20.

Methylester (XVIII): Dargestellt durch Einwirkung von Diazomethan. Aus Benzin umgelöst bildet der Ester farblose Tafeln, welche wasserhaltig sind und einen unscharfen Schmp. 50–75° aufweisen. 13.841 mg Sbst. in Chloroform zu 1 cc gelöst, $\alpha_D = +0.28^\circ$ (17°, 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{17} = +20.22^\circ$.

$C_{16}H_{30}O_4$. Ber. C 67.08, H 10.56. Gef. C 67.02, H 10.60.

Beim Destillieren im Vakuum (3 mm, Bade-Temperatur 165°) wird die Glykol-carbonsäure in einem neutralen Lakton überführt, welches beim Umlösen aus verd. Alkohol einen unscharfen Schmp. (83–95°) besitzen.

Isotemison (XI). 0.8 g wasserhaltiges Isotemisin werden in 20 cc Eisessig gelöst und bei 55–65° mit 1.6 g Natriumbichromat in kleinen Portionen unter stetem Umrühren versetzt. Nach einer Stunde wird das Gemisch im Wasser eingetragen, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Der Äther-Auszug liefert beim Verdampfen einen öligen Rückstand, der aus 50%igem Alkohol umgelöst farblose Prismen vom Schmp. 120° bildet.

$C_{15}H_{20}O_3$. Ber. C 72.53, H 8.12. Gef. C 72.36, H 8.13.

Weder mit Semicarbazid noch mit *p*-Nitrophenylhydrazin gibt das Keton ein Kondensationsprodukt.

Tetrahydro-isotemison (XII). 1 g wasserhaltiges Tetrahydro-isotemisin wird in 25 cc Eisessig gelöst und bei 60–70° mit 2 g Natriumbichromat in kleinen Portionen versetzt. Nach 2.5 stündigem Umrühren wird das Gemisch in Wasser eingetragen, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers verbleibt ein Öl, welches beim Mischen mit Benzin eine kleine Menge Kristalle abscheidet. Die Kristalle (Schmp. 112°) erwiesen sich durch Misch-Schmelzpunktbestimmung als identisch mit Tetrahydro-isotemisin, welches der Oxydation entgangen ist. Das ölige Oxydationsprodukt siedet bei 170° unter 3 mm Druck, bildet

gelbliches Öl, welches mit *p*-Nitrophenylhydrazin kein Kondensationsprodukt liefert. Ausb. 0.7 g.

40.435 mg Sbst. in Chloroform zu 1 cc gelöst, $\alpha_D = +2.62^\circ$ (21° , 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{21} = +129.59^\circ$.

$C_{15}H_{24}O_8$. Ber. C 71.37, H 9.59. Gef. C 71.39, H 9.84.

Wird das Tetrahydro-isotemison mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol erwärmt und nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, so wird eine ölige Substanz erhalten, woraus sich beim Mischen mit wenig Alkohol ein sandiges, kristallinisches Pulver vom Schmp. 230° in kleiner Menge ausscheidet. Durch Mischschmelzpunktbestimmung wurde es erkannt, dass es sich hier um Tetrahydro-temisonoxim handelt.

Anhydro-enollakton (XIII) aus Tetrahydro-isotemison. Man trägt 0.3 g Tetrahydro-isotemison mit etwas Natriumacetat in 6 cc Acetanhydrid ein, erhitzt 2 Stunden zu gelindem Sieden, verdünnt mit Wasser und äthert aus. Beim Verdampfen des Äthers verbleibt eine Substanz, die aus verd. Alkohol umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. $75-82^\circ$ bildet. Es färbt Tetranitromethan schön gelb. 25.712 mg Sbst., in abs. Alkohol zu 2 cc gelöst, $\alpha_D = +0.14^\circ$ (18° , 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{18} = +10.89^\circ$.

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber. C 76.87, H 9.46. Gef. C 76.73, H 9.16.

0.1308 g Anhydro-enollakton gelöst in 30 cc Eisessig absorbieren 37.2 cc (3 Mole) Wasserstoff (bei 16° , 763.5 mm, Pt-oxyd als Katalysator). Das Hydrierungsprodukt ist nicht mehr Lakton, sondern eine echte, gegen Permanganat beständige Säure.

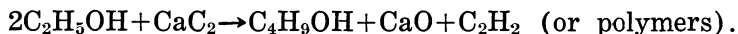
Ozonolyse des Temisols. Man leitet ozonisierten Sauerstoff in einer Chloroform Lösung von Temisol (enthaltend 1.3 g in 40 cc) solange ein, bis die Lösung nicht mehr Brom entfärbt. Dann schafft man das Chloroform bei 40° weg, erhitzt den Rückstand mit 20 cc Wasser, neutralisiert mit Soda und destilliert mit Wasserdampf. Der Vorlauf (50 cc) zeigt eine starke Jodform-Reaktion (Aceton!). Wegen der Verunreinigung mit Formaldehyd weist das daraus gewonnene *p*-Nitrophenylhydrazon einen unscharfen Schmp. ($150-180^\circ$) auf.

**The Synthesis of Higher Alcohols in the Presence
of Calcium Carbide. (B.) VI.***
Normal Butyl Alcohol from Ethyl Alcohol and Carbide.

By Ryoji NEGISHI.

(Received June 8, 1943.)

I have shown in several of my papers that normal butanol can be prepared readily from ethyl alcohol in the presence of calcium carbide according to the reaction⁽¹⁾:



It has been shown also in those papers that the presence of carbide is theoretically sound and enhances the synthesis quite appreciably.

The purpose of this study is to see whether or not the synthesis has any practical possibilities, and from this point of view, the present investigation has been undertaken, and the results obtained therefrom, will also be discussed mainly from the same standpoint. In order to attain the purpose in a minimum of time, a certain amount of refinement and thoroughness in the research has been sacrificed with the consequence that the data, as a whole, are not free from a certain amount of ambiguity. There are, moreover, a number of difficulties and uncertainties associated with the work, because several drastic limitations have been imposed upon the research as the apparatus used was not especially designed for it.

Experimental Details. Since the experimental details will be fully treated in a forth-coming paper to be published in the Journal of the Fuel Society of Japan, most of them will be omitted in this paper; however, a schematic drawing of the apparatus, a few explanatory notes on the experimental procedure and the scheme of analysis will be given briefly.

A paste consisting of 500 g.* of solid, for example, 100 g. of carbide and 400 g. of calcium carbonate or calcium oxide, and 1000 g. of a paste vehicle** were charged into the autoclave from which the air had been expelled. The temperature was raised to a desired point while the paste was well stirred mechanically. Ethyl alcohol and electrolytic hydrogen were then introduced at a constant rate from their respective inlets. Products were condensed and separated from the gas, which passed through

* "The Synthesis of Iso- and Normal Butyl Alcohols in the Presence of Calcium Carbide," (B) I-V by the present writer will henceforth be referred to as "The Synthesis of Higher Alcohols in the Presence of Calcium Carbide," (B) I-V.

(1) R. Negishi, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **15**(1941), 171; this Bulletin, **17**(1942), 423.

* In later runs 100 to 200 g. of carbide alone and 1000 g. of oil were used. The results of which will be reported elsewhere.

** In this series of experiments lubricating oil, Texaco SAE 50, was used for convenience' sake.

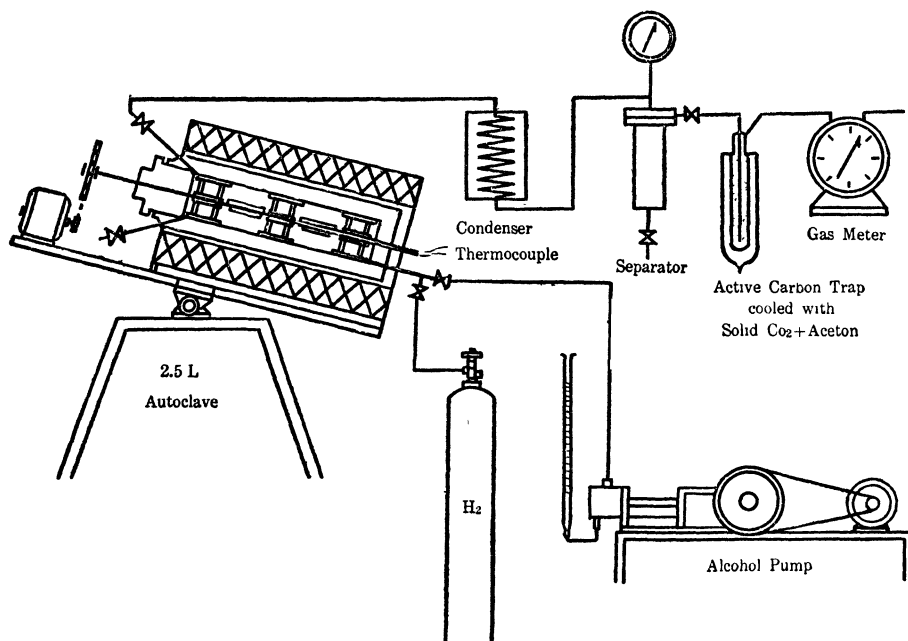


Fig. 1. A Schematic Drawing of the Apparatus.

an active carbon trap which was cooled with acetone and solid carbon dioxide, before escaping into the atmosphere. No carbon and weight balances were taken.

The liquid product, as discharged, was separated by means of crude distillation into the following fractions: below 85°C. (or 90), 85 to 100°C., 100 to 125°C., 125 to 170°C., and above 170°C. These fractions were then further analyzed more carefully by means of Podbielniak and azeotropic distillations.

The results of Podbielniak distillation indicated that the fraction boiling below 85°C. was practically all ethyl alcohol, and that the fraction between 85 and 100°C. consisted of about 30% butanol and 70% ethyl alcohol.

100 to 125°C. fraction was the so-called butanol fraction and it was most carefully analyzed. The butanol content in this fraction was determined by azeotropic distillation⁽²⁾. The total amount of butanol synthesized in any run was determined from the results of above distillation plus the amount of butanol found in other fractions, 85 to 100°C. and 125 to 170°C., by Podbielniak distillation. The synthesized butanol was practically all normal, as it boiled in the neighbourhood of 118°C., and the fraction boiling between 117 and 119°C. showed the following composition:

Found	C = 64.34	H = 13.53
Calculated as butanol	C = 64.79	H = 13.61

125 to 170°C. fraction combined with that of 85 to 100°C., as in IV_{CA}26, or this fraction alone, as in IV_{CA}41, was subjected to Podbielniak

(2) R. Negishi and C. Isobe, this Bulletin, 16(1941), 278.

distillation and the distillation curves were shown in Figs. 2a and 2b, respectively. In both of these Figs. it is shown that a large portion of this fraction consisted of a higher alcohol, probably normal hexyl alcohol*. Some support for this was indicated by the results of the elementary analysis, shown in Table 1, of the 150 to 160°C. cut (Fig. 3) obtained by Podbielniak distillation of the combined 125 to 170°C. fractions of runs IV_{CA}12 to IV_{CA}17, from which all substances soluble in 20 times the total volume of the original 125 to 170°C. fractions had been removed. The agreement between the theoretical and observed values was not good, but the deviations in C and O seemed to be in the expected directions.

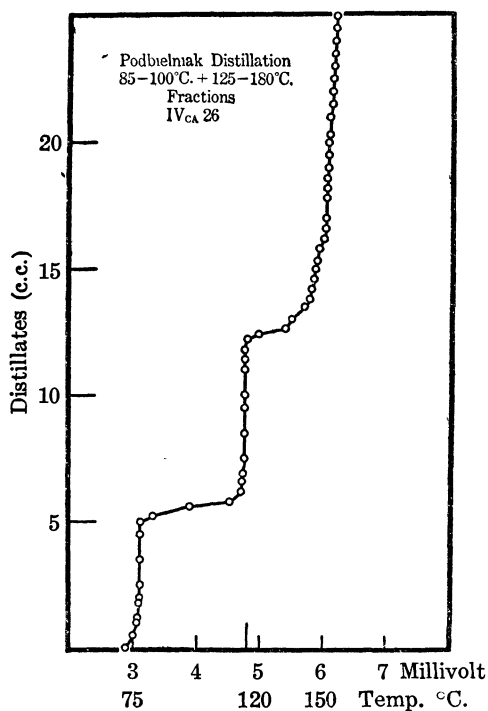


Fig. 2a.

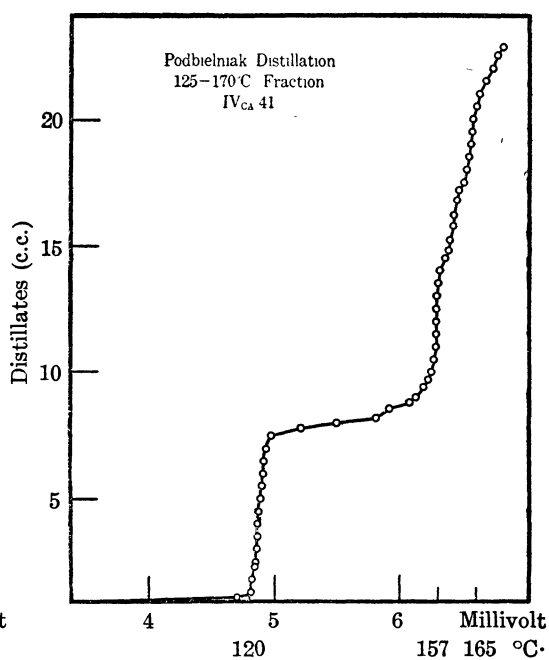


Fig. 2b.

Table 1. The Elementary Analysis of 150 to 160°C. Cut.

Observed	Theoretical (C ₆ H ₁₃ OH)
B. P. 150 to 160°C.	156°C.
C 73.0	70.6
H 13.6	13.7
O (by diff.) 13.4	15.7

The distillation curve of the combined 125 to 170°C. fractions was shown in Fig. 3, from which it was obvious that not all of the water and butanol had been removed, as indicated by the vertical portions at about 90 and 118°C., respectively.

* C₂H₅CH₃CHCH₂CH₂OH, B.P. 152.1°C. is also possible.

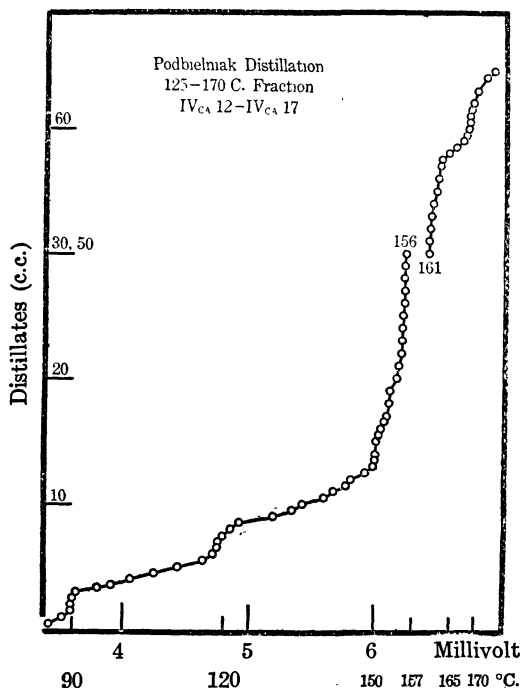


Fig. 3.

By our synthesis not only higher alcohols but also some hydrocarbons had been probably formed⁽³⁾. The amount of so-called hydrocarbons boiling up to 170°C. was determined by subtracting the alcohol synthesized, estimated from the distillation curve, from the original amount of the product before distillation, and by adding the water insoluble substances found in the 100 to 120°C. fraction to the result of subtraction. Naturally, by this method of calculation, some alcohols other than butanol and normal hexanol, as well as all distillation losses would be included as hydrocarbons⁽⁴⁾.

Hydrocarbons above 170°C., which might have been formed from carbide was not determined, but the results of IV_{CA} 41

(3) R. Negishi and O. Kamiike, this Bulletin, 17(1942), 345; *ibid.*, 17(1942), 355.

(4) In fact, the results of the elementary analysis, given in Table A, of the various distillation cuts, shown in Fig. A, of the combined 125 to 175°C. fractions of runs IV_{CA} 18 to IV_{CA} 29, indicated that most of the substances were probably alcoholic.

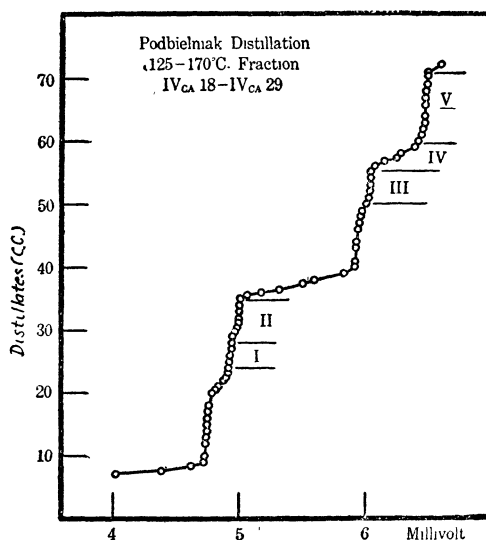


Fig. A.

and IV_{CA}42, which would be referred to later, were suggestive in connection with the point in question. These runs were made under practically the same conditions, excepting only the fact that in the former 200 g. of carbide and 300 g. of calcium oxide was used while in the latter no carbide and 500 g. of calcium oxide. The distillation residues of Samples⁽⁵⁾, II, III, and IV from the runs are shown in Table 2. It may be hazardous to assume that these differences show exactly the amounts of hydrocarbons (and higher alcohols) synthesized from the carbide and alcohol or from the carbide and water, but it is perhaps fairly safe to assume that these differences are good representatives of the order of magnitude and relative amounts of hydrocarbons found in the respective samples.

Table 2. Hydrocarbons in Distillation Residue (Above 170°C.).

Sample No.	IV _{CA} 41	IV _{CA} 42	Diff. (c.c.)
II	87.5	82	+ 5.5
III	73.0	68	+ 5.0
IV	60.0	62	- 2.0

Results and Discussion. Since the results obtained are, as mentioned already, incomplete and fragmentary, the present discussion would be, at best, descriptive and qualitative. The premature presentation is justified perhaps only by the following fact that this synthesis is new and has not been reported extensively in the literature.

The summarized results are given in Table 3. Only in II_{CA}A38(39) the experimental conditions are quite different from the others. This run has been included, because it seems to make the effect of the excessive carbide much more clear than in other runs in which 100 to 200 g. of carbide is charged. The ratios of ethanol to butanol and carbide to butanol,

Table A. The Elementary Analysis of Various Cuts in 125 to 175°C. Fraction.

Cut. No.	Elementary analysis			Approx. Mol. Wt.*	Approx. B. P. or Boil. Range.
	C	H	O (by diff.)		
I	67.3	13.5	19.2	82	121
II	69.0	13.9	17.1	78	125
III	72.5	13.6	13.9	103	150-152**
IV	74.6	14.6	10.8	107	152-157**
V	72.0	13.3	14.7	103	157-163**

* By freezing point lowering of benzene.

** Probably 2 or 3°C. too high.

A similar conclusion was gained from the results of the analysis of the water insoluble substances found in the 100-125°C. fractions of the runs from IV_{CA}18 to IV_{CA}29. It would, therefore, be closer to truth to consider that most of the products synthesized by this method are alcoholic with but a slight amount of hydrocarbons mixed with them.

(5) By "Sample" the writer means: In making a run, a discharge of product is made every 30 minutes. A number of discharges (usually 3) are combined together, and this combined discharges has been designated as a "Sample".

Table 3. Non-catalytic Synthesis of *n*-Butanol from Ethyl Alcohol and Carbide.

General Conditions: (1) Electrolytic hydrogen of 98% purity used.
 (2) 1000 g. Lubricating oil used as paste vehicle.
 (3) S=Sample⁽⁵⁾.

Experimental No.	Carbide (g.) C=Charged R=Reacted	Ethanol reacted (c.c.)	Calcium carbonate (g.) charged	Temp (°C.)	Press. (Kg / cm ² .)	Effluent gas (l./ min.)	Ethanol charged (c.c./ hr.)	Products (c.c.)			Ethanol Butanol (c.c./c.c.)	Carbide Butanol (g./c.c.)	Time of Reaction (hr.)	
								Butanol	Higher alcohols	Hydro- carbons			For Sample concerned	Total
II _{CA} A38(39)	{ C, 500 R, 206	148.4	0	350	50	3	—	12.8	—	48.4 ⁽¹⁾	11.2	16.2	15.0	15.0
IV _{CA} 11, S III	{ C, 200 R, 36.7	37.5	300	350	50	3	70	6.2	7.1		6.1	5.9	1.0	5.5
IV _{CA} 25, S II, III	{ C, 100 R, 60	73.4	400	350	10	3	50	14.9	1.3		4.9	4.0	3.0	5.0
IV _{CA} 13, S III	{ C, 200 R, 60	63.0	300	365	10	3	70	13.0	1.5	16.6	4.9	4.6	1.5	5.0
IV _{CA} 15	{ C, 200 R, <200	212.3	300	365	10	3	50	32.3	6.7	43.1	6.6	6.2	6.5	6.5
IV _{CA} 15, S IV	R, 42.6	43.3	300	365	10	3	50	8.5	1.5	9.9	5.1	5.4	1.5	6.5
IV _{CA} 16, S II, III	{ C, 100 R, 60	69.4	400	365	10	3	50	18.7	19.0		3.7	3.2	3.0	5.0
IV _{CA} 17, S II, III	{ C, 100 R, 54.5	73.5 ⁽²⁾	400	365	10	3	50	17.3	3.2	17.0	4.3	3.2	3.0	5.5
IV _{CA} 23, S II, III	{ C, 100 R, 60	68.2	400	365	10	4	50	19.6	3.5	9.3	3.5	3.1	3.0	4.5
IV _{CA} 24	{ C, 100 R, <90	120.0	400	365	10	5	50	23.4	10.0	8.2	5.1	3.8	4.5	4.5

(1) To 200°C.; others usually to 170°C.

(2) From IV_{CA}17 on Ethanol dried with carbide used.

Table 3.—(Concluded)

Experimental No.	Carbide (g.) C=Charged R=Reacted	Ethanol reacted (c.c.)	Calcium carbonate (g.) charged	Temp. (°C.)	Press. (Kg./ cm ² .)	Effluent gas (l./ min.)	Ethanol charged (c.c./ hr.)	Products (c.c.)			Ethanol Butanol (c.c./c.c.)	Carbide Butanol (g./c.c.)	Time of Reaction (hr.)	
								Butanol	Higher alcohols	Hydro- carbons			For Sample concerned	Total
IV _{CA} 24, S II, III	R, 60	72.4	400	365	10	5	50	18.4	7.5	5.5	3.9	3.3	3.0	4.5
IV _{CA} 26, S II, III, IV	{ C, 100	121.0	400	365	20	6	50	25.6	10.0	17.0	4.7	2.7	3.5	5.0
	{ R, 70													
IV _{CA} 27, S II, III	{ C, 100	71.2	400	365	20	10	50	23.6	5.5	10.5	3.0	3.0	3.0	5.0
	{ R, 70													
IV _{CA} 28	{ C, 200	202.0	300	365	20	20	50	42.2	5.5	26.1	4.8	4.1	7.5	7.5
	{ R, 172													
IV _{CA} 28, S II, III, IV	R, 103	112.0	300	365	20	20	50	28.6	3.3	16.4	3.9	3.6	4.5	7.5
IV _{CA} 29, S II, III	{ C, 500 ⁽³⁾	47.6	0	365	10	5	50	12.8	{		3.7	22.9	3.0	4.5
	{ R, 293													
	{ R, 67 ⁽⁴⁾								47.6	0				
IV _{CA} 14	{ C, 200	77.6	300	365	1	3	70	8.1	{		9.8	9.1	2.0	2.5
	{ R, 72.8	78.7	300											
IV _{CA} 36 ⁽⁵⁾ , S III	{ C, 100	26.6	400	365	10	5	50	8.0	4.2		3.3	3.0	1.5	4.0
	{ R, 24.3 ⁽⁴⁾	22.6 ⁽⁶⁾	2.8 ⁽⁶⁾											
IV _{CA} 41 ⁽⁵⁾ , S V	{ C, 200	34.2	CaO	365	10	5	50	10.8	2.7	5.5	3.2	2.0	1.5	7.0
	{ R, 21.1 ⁽⁴⁾	25.2 ⁽⁶⁾	300								2.3 ⁽⁶⁾			
IV _{CA} 44, S III, IV	{ C, 180	69.5	CaO	365	15	8	50	22.2	5.4	5.6	3.1	3.0	3.0	6.5
	{ R, 66.5	51.5 ⁽⁶⁾	320								2.3 ⁽⁶⁾			
IV _{CA} 44, S IV	{	31.8	CaO	365	15	8	50	11.1	2.6	3.1	2.9	3.0	1.5	6.5
	{ R, 33.2	22.8 ⁽⁶⁾	320								2.0 ⁽⁶⁾			

(3) 15.9% carbide used.

(4) Calculated on 70% carbide.

(5) 61% carbide used.

(6) Corrected for Ethanol carried away by effluent gas.

respectively, have been determined not on the total product of a complete run, but on the Samples recorded as SI, II, etc. in the first column of Table 3. In many cases, these ratios represent the best results of the individual runs.

There are a number of factors some of which have pronounced effects on the conversion of ethyl alcohol into *n*-butanol and they will be now mentioned and discussed briefly.

(1) *The Effect of Carbide Concentration in the Paste.* There are at least two effects of carbide visible from the results of this series of runs. These effects are inter-related, but for the sake of clearness, they will be treated independently. One of the effects is associated with the fact that, in general, the larger the content of the carbide present in the paste, the larger is the relative amount of hydrocarbons⁽⁴⁾ as compared with that of butanol; in other words, the greater the amount of carbide present, the greater is the extent and degree of dehydration, as can be seen from the results of IV_{CA}28, given in Table 4.

Table 4. The Effect of Carbide on Butanol and Hydrocarbon Synthesis.

Sample No.	Carbide content (g.)	Reacted carbide (g.)*	Reacted Ethanol (c.c.)	Produced (c.c.)			Carbide Butanol	Ethanol Butanol	Butanol Hydrocarbons
				Normal butanol	Higher alc.	Hydrocarbon, 170°C.			
II	165.6-131.2	34.4	41.8	9.4	1.4	6.2	3.7	4.5	1.5
III	131.2- 96.8	34.4	36.9	9.6	1.2	5.7	3.6	3.9	1.7
IV	96.8- 62.4	34.4	34.0	9.5	0.8	4.5**	3.6	3.7	2.1
V***	62.4- 28.0	34.4	33.2	8.8	1.0	4.5	3.9	3.8	2.0

* Assumed reacted linearly with time.

** To 165°C.

*** Least reliable.

The second effect is associated with the fact that the larger the content of the carbide in the reacting system, the larger is the ratio of the reacted ethanol to butanol. This effect is again evident from Table 4. A large part of this alcohol probably forms hydrocarbons, as indicated by II_{CA}A38(39).

(2) *The Effect of Temperature.* Due partly to the limitations imposed upon the apparatus, the effect of the temperature has not been investigated extensively. It has been found qualitatively that at temperatures below 350°C., the rate of butanol synthesis seems to be rather slow. Temperatures above 365°C. are not practical with our apparatus, since the amount of the paste medium carried away by the effluent gas becomes too excessive. It may be of some interest to compare the results of IV_{CA}24, SII, III and IV_{CA}25, SII, III which have been made under as similar conditions as possible, excepting for the reaction temperatures.

(3) *The Effect of Alcohol Charged per Unit Time.* Our present results indicate that there is not much difference between 50 c.c./hr. and

70/hr.*. It is likely that there must be an optimum rate of introduction, but it has not been determined in the present investigation.

(4) *The Effect of Pressure.* The effect of pressure is probably more significant in connection with the mechanical and engineering points of view than from the chemical point of view. In fact, the overall reaction of the butanol synthesis from ethanol is:



and the pressure should not exert any effect which seemed to be the case, but its effect is large in connection with performing the experiments. When the pressure is below 10 kg./cm.², as in IV_{CA}14, the paste vehicle carried off by the effluent gas becomes too large, while above 20 kg./cm.², the amount of gas that has to be introduced to effect nearly the same linear velocity in the paste as that at lower pressures becomes enormous, and here again some inconvenience has been felt. Mostly from the mechanical and experimental considerations, we have experienced that for our present apparatus 10 to 20 kg./cm.² is about the most suitable range of pressure.

The effects of pressure are so closely related with the rate of effluent gas. This subject will be treated in the next section, for they are without much significance to be treated alone.

(5) *The Effect of Rate of Effluent Gas.* This is one of the most vital effects. The effect has no independent significance, but only when it is considered as an integral part of the whole effects, consisting of those of temperature, pressure, and the amount of the carbide present. However, to make this effect as clear as possible it will be considered separately in this section.

The necessary data are given in Table 5, in which two sets of experiments, one under 10 kg./cm.² and the other under 20 kg./cm.², have been made. From the Table it seems fairly evident that, at least, the amount of hydrocarbons⁽⁴⁾ produced per butanol synthesized decreases with increasing rate of effluent gas⁽⁶⁾. This fact has been anticipated more or less, since in order to produce hydrocarbons from ethanol, it is equivalent of saying that one molecule of water is taken away from each molecule of alcohol, while to produce butanol it requires but one molecule of water from two molecules of alcohol.

Because of the limitations imposed upon the apparatus, 20 l./min. was about the upper limits of practicability, since for this rate of gas the amount of the paste medium carried off from the reaction zone by the effluent gas was quite large even under 20 kg./cm.² (and 365°C.).

(6) *The Effect of the Carbide Content.* Up to IV_{CA}29 the carbide of 70 to 72% content had been used, and being mixed with an appropriate

* There was some indication that the time-yield of butanol was larger with 70 c.c./hr. than with 50 c.c./hr., and the latter rate, in turn, was definitely more effective than with 30 c.c./hr.

(6) A comparison of IV_{CA}13 and IV_{CA}41, in both of which 200 g. of carbide has been used, is suggestive. The ratio of hydrocarbons to butanol is less than 1/2 in IV_{CA}41 of that of IV_{CA}13, in which the rate of gas is only 3 l./min. as compared with 5 l./min. as compared with 5 l./min. for the former.

amount of calcium carbonate or calcium oxide, a desired carbide content per weight of the paste was prepared. In IV_{CA}29, however, 70% carbide was left exposed to the atmosphere until its content had decreased to 15.9%. 500 g. of this carbide, which corresponded to 110 g. of 70% carbide, was mixed with 1000 g. of the oil. The results of this run are shown in Table 3. If the reacted carbide (g.) per c.c. butanol synthesized is calculated on the actual results, it becomes 22.9. If, however, it is calculated not on 15.9 but on 70% content, the ratio becomes 5.2 instead of 22.9. 5.2 is still rather large in comparison with the others (IV_{CA}24, SII, III) in which approximately 100 g. of 70% carbide is used. A plausible explanation for this may be found in the reaction:



and this water reacts with the carbide. At 365°C. the vapour pressure of water in the above reaction is about 17.3 mm.⁽⁷⁾, but in the presence of carbide, the equilibrium probably will be shifted to the right, and the amount of carbide consumed may be increased appreciably⁽⁸⁾.

On the other hand, the amount of ethanol reacted to give one part of butanol is about the same in either case when the carbide (15.9% or 70%) is used, as the comparative results of IV_{CA}24, SII, III indicate.

(7) *The Catalytic Effect of Diluents.* In all of these runs calcium carbonate and calcium oxide had been used to "dilute" the carbide concentration in the paste, but they probably exerted no catalytic effects, as the results of blank runs with calcium carbonate and calcium oxide, respectively, had indicated. In IV_{CA}42 500 g. of calcium oxide was used without any carbide, but the other experimental conditions had been made as similar as possible to those of IV_{CA}41. The results showed that from 225 c.c. of ethyl alcohol charged, 197 c.c. was accounted for by distillation, and 20 g., or about 25 c.c. from the active carbon trap cooled with solid carbon dioxide and acetone. In other words, out of 225 c.c., 222 c.c. of ethyl alcohol was recovered which was in as good agreement as could be hoped for. A blank run with calcium carbonate was less quantitative, but a similar conclusion could be drawn.

Table 5. The Effect of the Rate of Effluent Gas on Butanol.

Exp. No.	Time of reaction concerned (hr.)	Product/time (c.c./hr.)			Higher alcohol	Hydro- carbons	Pressure (kg./ cm ² .)	Rate of effluent gas (l/min.)
		Butanol	Higher alcohol	Hydro- carbons	Butanol	Butanol		
IV _{CA} 17	3.0	5.8	1.1	5.7	0.2	1.0	10	3
IV _{CA} 23	3.0	6.5	1.2	3.1	0.2	0.5	10	4
IV _{CA} 24	3.0	6.1	2.5	1.8	0.4	0.3	10	5
IV _{CA} 26	3.5	7.3	2.9	4.9	0.4	0.7	20	6
IV _{CA} 27	3.0	6.7	1.6	3.0	0.2	0.4 ₅	20	10

(7) Landolt-Boensteins Tabellen (1936) 2578.

(8) The results obtained from IV_{CA}38 and IV_{CA}41 are suggestive. In the former CaO, without drying (found to contain appreciable amount of H₂O), was mixed with carbide, while the same amount of CaO dried at 550°C. was used in the latter. The carbide/butanol ratio in the former is 5.8 while it is 3.0 in the latter.

(8) *The Effects of Miscellaneous Factors.* The effects on the time-yield of butanol and hydrocarbons of such factors as the temperature, pressure, and the rate of alcohol charged were not clear from the data presented, but the results of Table 5 seemed to indicate that the larger the rate of effluent gas, the smaller became the formations of butanol and hydrocarbons (or, perhaps, better higher alcohols plus hydrocarbons.).

Theoretically, the introduced gases do not take part in the synthesis; therefore any gas should be equally effective, but several runs made with water gas indicate that, as far as the synthesis of *n*-butanol is concerned, the results obtained are unsatisfactory in every case. At this present stage of investigation, whether water gas really exerts ill effects or not is uncertain. At least, in the direct synthesis of hydrocarbons from carbide⁽⁹⁾, it seems to have ill effects. Neither does a pasting vehicle involve in the reaction, and any liquid of sufficiently high boiling point and viscosity may be used. However, other than the lubricating oil nothing else has so far been tried.

The most satisfactory results obtained are shown by IV_{CA}44, SIV, in which two parts by volume of ethyl alcohol give one part of normal butanol, 0.2 parts of higher alcohol, probably *n*-hexanol, and 0.3 parts of so-called hydrocarbons boiling up to 165°C. This ratio of ethanol to butanol represents 60% of theoretical. In this calculation the amount of ethyl alcohol carried over by the effluent gas has been taken into account, and in this case, basing on the results of IV_{CA}41, it is 9 c.c.

If this synthesis is carried out in a properly designed apparatus in which the temperature of the vapour space above the paste can be controlled independently of that of the paste, not only a more efficient conversion of ethyl alcohol into butanol is possible, but also the experimental conditions may be varied over wide limits, and more definite conclusions as to the effects of gas rate, pressure, and temperature may be obtained.

It may be concluded from the results of this series of investigations that this new process, the non-catalytic synthesis of normal butyl alcohol from ethyl alcohol in the presence of calcium carbide, is not only theoretically appealing but also it has some practical possibilities.

Summary.

The various substances synthesized have been separated into a number of fractions by distillation, and the properties of them have been described briefly.

The following factors which affect the synthesis of butanol have been considered: The effects of (1) the carbide concentration in the paste, (2) the temperature, (3) the rate of alcohol charged, (4) the pressure, (5) the rate of effluent gas, (6) the carbide content, (7) the solid diluents, and (8) miscellaneous factors, such as the species of the introduced gases and the paste vehicles.

(9) R. Negishi, O. Kamiike and S. Kataoka, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **45** (1942), 133; *ibid.*, **45** (1942), 529.

Under the optimum conditions, two parts by volume of ethyl alcohol give one part of normal butanol, 0.2 parts of higher alcohol, and 0.3 parts of so-called hydrocarbons, boiling up to 165°C.

It has been concluded that the non-catalytic synthesis of normal butanol from ethyl alcohol in the presence of calcium carbide is not only theoretically interesting, but it may possess also some practical significance.

This paper has been published by the permission of Dr. M. Sato, the director of The Central Laboratory. The writer is grateful to Messrs. Kano, Yamashita, Kataoka, Isobe, Nakano, and Saito for their hearty co-operation in carrying out the experiments.

*The Central Laboratory,
South Manchuria Railway Company, Dairen.*

Studies on the Dielectric Losses due to Polar Molecules. II. Loss Angles of Some Pure Liquids.

By Masaji KUBO.

(Received June 17, 1943.)

For the investigation of the nature of dielectric loss from the standpoint of molecular theory it is most desirable to study the behaviour of a molecule in free state. For gaseous molecule, however, the studies on the energy absorption due to the rotation of molecules are very scanty owing to the experimental difficulties inevitable for the range of wave-length concerned. Among these studies must be mentioned the theoretical work by Debye and Sack⁽¹⁾ on hydrogen chloride and the experimental investigation by Cleeton and Williams⁽²⁾ on ammonia for the wave-length of 1.25 cm. Though experimental investigations on pure polar liquids are somewhat easier, the theoretical interpretations are exceedingly difficult, as the strong mutual action between polar molecules invalidates the Mosotti's formula concerning the internal field. To avoid these difficulties, polar molecules in dilute solutions will be used in the present investigation. Before doing this it is necessary to know the dielectric losses of pure polar liquids to be used as solvents. Measurements were carried out upon three liquids, namely non-polar benzene, feebly polar toluene, and strongly polar water, the last of which, though unsuitable solvent for the present purpose, may be of interest for the sake of comparison. The apparatus and the experimental procedure employed were already reported in the previous paper⁽³⁾.

(1) Debye and Sack, "Handbuch der Radiologie," Bd., 6/2, 142, Leipzig (1934).

(2) Cleeton and Williams; *Phys. Rev.*, **45**(1934), 234.

(3) Kubo, this Bulletin, **18**(1943), 190.

Preparation of Materials.

Benzene: Guaranteed reagents free from thiophene were dehydrated over sodium and subjected twice to fractional distillations, b.p. 80.1°C.

Toluene: The material marked as "extra-pure" was dehydrated over sodium and subjected twice to fractional distillations, b.p. 111.1°C.

Water: Ordinary distilled water and the so-called conductivity water were used.

For benzene (at the temperature of 24.0°C. and the wave-length of 107.8 m.) the galvanometer deflection at the resonance point ($\Theta_i=158.0$ mm.) and the breadth of the resonance curve for half the maximum galvanometer deflection ($\Delta C_i=2.196$ mm.) coincided respectively with those for air ($\Theta_0=158.1$ mm., $\Delta C_0=2.204$ mm.) within the experimental errors, therefore the dielectric loss was undetectable in the present investigation. According to the Debye's theory⁽⁴⁾, only permanent dipoles contribute to the dielectric absorption, the dielectric loss due to induced moments, i.e., the effect of orientation of molecules due to the anisotropy of polarizability is too small to be observed under the ordinary experimental conditions. In fact, in the calorimetrical method⁽⁵⁾, recently employed by many investigators, it is usual to ascribe the heat evolved under the alternating electric field of high frequencies entirely to glass and lead wires of the cell when it is filled with benzene or other non-polar solvents. Martin^{(4) (6)}, measuring calorimetrically the evolved heat of several non-polar liquids, showed that the heat evolution could be wholly attributed to the vessel containing the liquid, considering the differences in density, specific heat, thermal expansion coefficient and dielectric constant of these non-polar liquids. He carried out measurements also on *p*-dichlorobenzene in 5 mole percent solution in benzene and found that the loss of the sample was zero, supporting the Debye's view mentioned above. At any rate, however, the calorimetrical method is a kind of relative measurements which compares the solutions with pure solvents, and by this method it is difficult to determine absolutely the dielectric losses of non-polar solvents. Wulff and Schwindt⁽⁷⁾, on the other hand, employing the Rohde's method, noticed that benzene and other non-polar hydrocarbons showed dielectric losses of the order of $\tan \delta=1 \times 10^{-4}$. According to their results the loss was independent of the temperature and the frequency in the range of wave-length 200–1600 m. They thought that the results could never be explained by the Debye's theory as the loss due to induced moments should depend on the temperature, the frequency, and the field strength and moreover should not be so great. As they report, they do not think that the problem has come to a conclusion by their experimental results. Elle⁽⁸⁾ using the optical method also found for benzene and cyclohexane a slight absorption at a wave-length of 4 cm. (refractive index $n=1.48$, extinction coefficient $k=0.015$ for benzene*). He did not give a clear explanation for its cause but paid his attention to the possible influence of infra-red absorption

(4) Debye, *Physik. Z.*, **35** (1934), 101; *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), 679.

(5) Fischer and Frank, *Physik. Z.*, **40** (1939), 345; *Fischer, ibid.*, **40** (1939), 645.

(6) Martin, *Physik. Z.*, **37** (1936), 665.

(7) Wulff and Schwindt, *Z. physik. Chem.*, B, **39** (1938), 290.

(8) Elle, *Ann. Physik*, (5) **30** (1937), 354.

* This corresponds to $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' = 2nk(n^2 - k^2) = 2.0 \times 10^{-2}$.

band as he employed very short wave-length. The results of the present measurements with the accuracy of $1-10 \times 10^{-4}$ for loss tangent supports the view of Debye and Fischer. For the decisive conclusion it will be necessary to increase the experimental accuracy of the absolute method such as employed in the present work. The reactance variation method employed has advantages over the Rohde's resistance substitution method used by Wulff and Schwindt, because the former does not necessitate to employ as a standard the resistance, which lacks reliability especially in high frequency circuits. It was confirmed that for the present purpose benzene is an ideal solvent without any detectable dielectric loss.

For toluene (at the temperature of 22.0°C . and the wave-length of 107.8 m.) the galvanometer deflection $\Theta_i=194.0$ mm. and the breadth of the resonance curve $\Delta C_i=2.146$ mm. revealed the existence of a slight absorption comparing with the case of air for which Θ_0 and ΔC_0 were 194.5 mm. and 2.139 mm. respectively, but the loss, if any, was of the order of the experimental errors. Toluene as a free molecule has surely a finite dipole moment of $\mu=0.37$ D⁽⁹⁾, but as a pure liquid it resembles in many respects to non-polar substances and belongs to the group of normal unassociated liquids. As pointed out by Hassel and Uhl⁽¹⁰⁾ and Mizushima, Morino, and Higasi⁽¹¹⁾ it can be used as a solvent for the determination of dipole moments just as well as other non-polar solvents. Wulff and Schwindt⁽¹²⁾, measuring the loss of toluene at 23°C . for the wave-length of 263 m., found that the dielectric loss of toluene was of the same order of magnitude such as benzene and other non-polar substances, while Debye⁽¹³⁾, using the calorimetric method, observed very slight but detectable dilatation in alternating electric field, and Henrion⁽¹⁴⁾ by the same method confirmed that toluene suffered greater heating than benzene. Though as has been stated above the calorimetric method involves uncertainty as an absolute measurement of dielectric loss, it has high sensitivity as a relative one. Estimating from the rising velocity of the dilatometer used by Debye, it seems that the loss angle of toluene is of the order of magnitude 10^{-5} . Therefore if we discuss it within the accuracy of $\tan \delta=10^{-4}$, the present limit of the accuracy of absolute measurements (sufficient for the present investigation), toluene can be used as a solvent free from dielectric loss just like non-polar substances.

(9) McAlpine and Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**(1933), 453.

(10) Hassel and Uhl, *Z. physik. Chem., B.*, **8**(1930), 187.

(11) Mizushima, Morino, and Higasi, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research*, **25**(1934), 159.

(12) Wulff and Schwindt, *loc. cit.*

(13) Debye, *loc. cit.*

(14) Henrion, *Rev. univ. Mines* 8/VIII (Nov. 1937); *Bull. Roy. Soc. Sci. Liège*, (1938), 229. Henrion and van der Grinten, *Bull. Roy. Soc. Sci. Liège*, (1935), 181. Quoted by Horst Müller, *Erg. d. exakt. Naturwiss.*, XVII(1938), 207.

Table 1. Dielectric Loss of Water.

$t = 24.0^\circ\text{C}$., $\lambda = 107.8$ m., $\epsilon' = 78.5$.

	$\tan \delta$	ϵ''	A (ohm ⁻¹ cm. ⁻¹)
Distilled water	251.3×10^{-4}	1.971	3.05×10^{-6}
Conductivity water	87.9	0.690	1.07

If we adopt the value 78.5⁽¹⁵⁾ for the dielectric constant ϵ' of water at 24.0°C. we can calculate ϵ'' from the measured value of $\tan \delta$, which in terms of equivalent conductivity Λ in ohm⁻¹ cm.⁻¹ can be converted as

$$\Lambda = \frac{\epsilon''}{60\lambda}, \quad (16)$$

where λ denotes the wave-length employed. The results are shown in Table 1. For water measurements covering the whole range of anomalous dispersion of electric waves have not yet been carried out. Dielectric constants for wave-lengths of several decimeters found by Seeberger⁽¹⁷⁾ ($\lambda=12.6$ –24 cm.) and by v. Ardenne, Groos, and Otterbein⁽¹⁸⁾ ($\lambda=13.45$ –56.7 cm.) coincide nearly with the value in electrostatic field, while Rubens⁽¹⁹⁾ and Cartwright⁽²⁰⁾ found low values in the infra-red region (23–313 μ and 52–152 μ respectively). As to the dispersion expected between these two extremities, Bätz's⁽²¹⁾ measurements by the optical method in the wave-length range 2.8–9.35 cm. have only revealed a part of the dispersion curve, i.e., the deviation from the static value. Elle's⁽²²⁾ measurements at 4 cm. are in agreement with it. Bätz studied distilled water, redistilled water, and that from water-supply and did not find, contrary to the present investigation, any difference covering the degree of purity, showing that in the wave-length range employed by him conductivity due to ions is negligible as compared with the loss due to dipoles. His values can well be represented by Debye's formula with a single time of relaxation* and obtained for the Wien's characteristic wave-length λ_s^{**} (Sprungwellenlänge) the value of 1.85 cm.*** at 19°C. Giving for ϵ_0 and ϵ_∞ at 19°C. the values 81.0 and 1.8 respectively, we can calculate theoretically ϵ' and ϵ'' from λ_s in the whole range of wave-length by the following equations⁽²⁵⁾.

$$\epsilon' = \frac{\epsilon_0 + x^2 \epsilon_\infty}{1 + x^2}, \quad \epsilon'' = \frac{x(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{1 + x^2}, \quad x = \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} \omega \tau, \quad \lambda_s = \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} 2\pi c \tau,$$

(15) Kockel, *Ann. Physik*, (4) 77 (1925), 417; Lattey, Gatty and Davies, *Phil. Mag.*, 12(1931), 1019; Linton and Maass, *J. Am. Chem. Soc.*, 53(1931), 957; *ibid.*, 54(1932), 1863.

(16) Debye, "Polare Molekeln", Leipzig (1929), 114.

(17) Seeberger, *Ann. Physik*, (5) 16 (1933), 77.

(18) v. Ardenne, Groos, and Otterbein, *Physik. Z.*, 37(1936), 533.

(19) Rubens, *Verh. dtsch. physik. Ges.*, 17(1915), 315.

(20) Cartwright, *J. Chem. Phys.*, 5(1937), 776; Hettner, *Physik. Z.*, 38(1937), 771.

(21) Esau and Bätz, *Physik. Z.*, 38(1937), 774; Bätz, *ibid.*, 40(1939), 394.

* Tear⁽²³⁾ measuring the optical constants of water for short electric waves (4–27 mm.) suggests the presence of two or three absorption bands instead of only one.

** Wave-length for which the dielectric constant ϵ' assumes the arithmetical mean of the static and optical values, and ϵ'' has its maximum.

*** Elle found for λ_s the value of 1.13 ± 0.08 cm. at 18°C., and Schmelzer⁽²⁴⁾ 1.2–1.7 cm. at 20°C.

(22) Elle, *loc. cit.*

(23) Tear, *Phys. Rev.*, 21(1923), 611.

(24) Schmelzer, *Ann. Physik*, (5) 28 (1937), 35.

(25) Debye, "Polare Molekeln", Leipzig (1929), 108.

where ε_0 denotes the dielectric constant for the static field, ε_∞ that for high frequencies (frequencies high enough compared with the frequency corresponding to λ_s , but very low as compared with the frequency of the vibrations of molecules in the infra-red region), ω 2π times the frequency of the oscillation, τ the time of relaxation of the orientation of molecules in external electric field, and c the light velocity. For the wave-length 107.8 m. employed in the present work*, calculation gives for ε'' 1.36×10^{-2} , which converted into the conductivity scale yields 2.10×10^{-8} ohm $^{-1}$ cm. $^{-1}$, showing that the loss due to dipoles is about 1/100 of the measured conductivity, i.e., the latter originates almost entirely from the migration of ions. To compare this with the conductivity measured by the ordinary Kohlrausch bridge, we must consider Debye-Falkenhagen Effect. As the concentration of ions decreases the time of relaxation of ionic atmosphere increases, consequently the dispersion of conductivity is transferred to longer wave-length range and it is not seldom that the dispersion can be observed in the wave-length range as long as 100 m. According to the Debye's theory of strong electrolytes, the time of relaxation of ionic atmosphere is given by the following equation⁽²⁶⁾.

$$\theta = \frac{|z_1| |z_2|}{|z_2| l_1 + |z_1| l_2} \frac{Ne^2}{9 \times 10^{11} kTq} \frac{1}{K^2},$$

where z_1 and z_2 denote the valencies of the positive and the negative ions respectively, l_1 and l_2 ion equivalent conductivities for infinite dilution in ohm $^{-1}$ cm. ^{2} , N Avogadro's number, e electronic charge, k the Boltzmann constant, and T the absolute temperature. The parameter q is given by the equation

$$q = \frac{|z_1| |z_2|}{|z_1| + |z_2|} \frac{l_1 + l_2}{|z_2| l_1 + |z_1| l_2}.$$

The square of the thickness of ionic atmosphere $1/K^2$ is given by

$$\frac{1}{K^2} = \frac{10^3 D_0 kT}{4\pi Ne^2 \gamma (\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2)},$$

in which D_0 is the dielectric constant of the solvent, γ the concentration of electrolyte in mol./l., and ν_1 and ν_2 the number of the positive and the negative ions respectively which one chemical molecule can give. If we consider for simplicity water as a solution of electrolyte of the concentration $\gamma = 7.8 \times 10^{-8}$ mol./l. (the hydrogen ion concentration at 18°C.), using

$$\begin{aligned} |z_1| &= |z_2| = 1, & \nu_1 &= \nu_2 = 1, \\ l_1 &= 314.5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm.}^2, & l_2 &= 174 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm.}^2, \\ D_0 &= 81.3, \end{aligned}$$

In referring to the value of B  z, a slight difference in temperature from the present work was disregarded, as it does not influence the conclusion to be drawn. If this be considered the theoretical value of the dipole loss will still become smaller, because, as the temperature rises the maximum of dipole loss $\varepsilon''_{\max} = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/2$ decreases and moreover the dispersion displaces to shorter wave-length, so that in the wave-length range in question dipole loss will decrease.

(26) Debye and Falkenhagen, *Physik. Z.*, **29** (1928), 401; Falkenhagen, "Elektrolyte", 107, Leipzig (1932).

we have $\Theta = 1.89 \times 10^{-4}$ sec., with the corresponding wave-length and the frequency of 5.67×10^4 m. and 5.29×10^3 sec.⁻¹ respectively. Taking into account that the ordinary distilled water and the conductivity water have specific conductivity about 100 times as great as that of the purest water prepared by Kohlrausch, and multiplying γ by 100*, we have shorter time of relaxation Θ corresponding to the wave-length of 6×10^2 m. At any rate the dispersion of conductivity due to the relaxation of ionic atmosphere lies between the wave-length 107.8 m. employed in the present investigation and the wave-length of about 3×10^5 m. corresponding to the audio-frequency of about 1000 cycles frequently employed in an ordinary Kohlrausch bridge. So that conductivity determined by the bridge should be smaller than that for ca. 100 m. by an amount due to the relaxation force, which referring to molecular conductivity is given by⁽²⁷⁾

$$A_{10} = \frac{e^3}{6(D_0 T)^{3/2}} \sqrt{\frac{4\pi N}{10^3 h^3}} \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} |z_1| |z_2| A_\infty \sqrt{(\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2) \gamma},$$

where A_∞ denotes molecular conductivity for infinite dilution. Using the values given above for water 18°C. we have

$$A_{10} = 6.25 \times 10^{-5} A_\infty,$$

and even if we multiply γ by 100 for conductivity water A_{10} is only of the order of magnitude $6 \times 10^{-4} A_\infty$, showing that the frequency change of molecular conductivity is negligibly small compared with molecular conductivity for water having ions in small concentrations. As the specific conductivity $\mathcal{K}$ is given by

$$\mathcal{K} = A_\infty \frac{\gamma}{1000},$$

the frequency change of specific conductivity is also negligible compared with the specific conductivity, i.e., conductivity measured by the present apparatus should coincide theoretically with that of Kohlrausch bridge, so that for the accurate determination of electric conductivity a new method is proposed suited especially for low conductivity.

In conclusion the writer wishes to express his gratitude to Prof. S. Mizushima for his kind advices and interests during the present investigation. The writer is also indebted to Nippon-Gakuzyutuskokai for a grant in aid of this research.

*Chemical Institute, Faculty of Science and Engineering,
Keizyo Imperial University.*

The calculation serves only for the rough estimation of the order of magnitude of the time of relaxation Θ , as the conductivities of ordinary distilled water and conductivity water are due to impurities such as carbon dioxide.

(27) Falkenhagen, *loc. cit.*, 192, 205.

Note on the Variation of Relative Intensities of Raman Lines of *n*-Pentane with Temperature.

By Hiroatsu OKAZAKI.

(Received July 2, 1943.)

The Raman spectra of *n*-pentane were photographed at 32°C. and at -72°C. (the temperature of carbon dioxide and alcohol mixture) using the same arrangement. The photometer curves are shown in Fig. 1 and in Fig. 2, from which it is seen that relative intensities of Raman lines

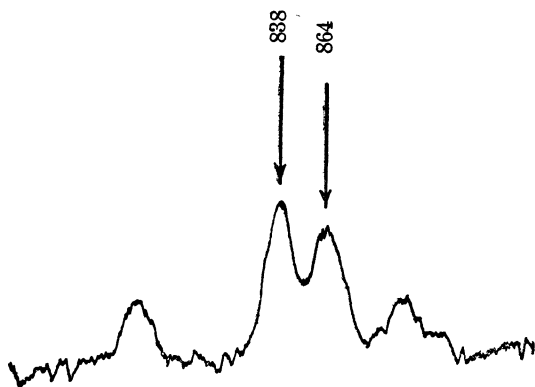


Fig. 1. 32°C.

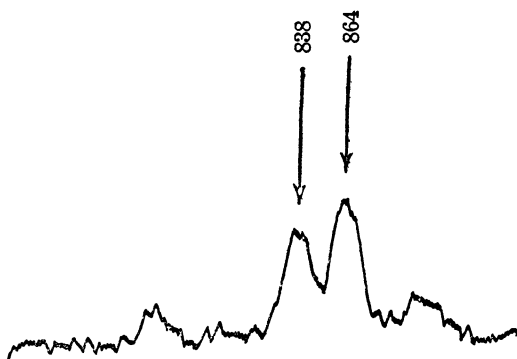


Fig. 2. -72°C.

changed with temperature, especially the intensity ratio of the two lines 888 cm^{-1} and 864 cm^{-1} is reversed at these two temperatures.

This change in intensity ratio is due to the change of equilibrium ratio of rotational isomers⁽²⁾.

The author wishes to express his hearty thanks to Prof. S. Mizushima for his kind advice.

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

(1) For details see H. Okazaki, *J. Chem. Soc. Japan*, **63**(1942), 1136.

(2) S. Mizushima and Y. Morino, this Bulletin, **17**(1942), 94.

Studies on Nickel and Cobalt in Mineral Springs. II. Nickel and Cobalt Contents of Tentoku Mineral Spring, Saga Prefecture.

By Nobuyuki TANAKA.

(Received July 14, 1943.)

In the preceding paper⁽¹⁾ the colorimetric determination method for nickel and its application to some acid vitriol springs in Japan have been reported. The method was proved to be most satisfactory for the mineral springs containing a minute quantity of nickel. Of some fifteen samples that were treated by this method Wakesui in Okayama Prefecture proved the richest in nickel. However, there are some more springs in which this element is determinable. X-ray examination, for example, clearly shows them to contain a determinable amount of nickel—not only nickel but also cobalt or both of them. In these springs Tentoku in Saga Prefecture seems predominant, concerning the quantity either of nickel or of cobalt. One of the purposes of the present paper is a brief description of it and the other is to show whether or not the deposit of an ochrous ferric oxide could be accompanied by cobalt while it precipitates from mineral waters. As for nickel an experiment was carried out with a result that it was accompanied by almost no nickel, as already related in the preceding report. The same experiment was tried again in this study with the same result.

If the mineral water, especially of acid vitriol springs, is kept on standing some precipitates generally appear in it. In this regard the spring in question, Tentoku Mineral Spring, makes no exception to other springs. Therefore, the parts "filtrate" and "precipitate" were treated separately, and this treatment contributed to the investigation of the distribution of elements between these two parts.

The Filtrate Part: At first the filtrate was taken to be analysed. A spectroscopic examination by the arc method was made prior to the chemical treatment to ascertain all the main elements contained in the sample. The result is shown in Table 1. From the given result the

Table 1.

Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Ni, Co, Si, Cu.

determinations of nickel, cobalt and the major constituents were made. Nickel was precisely determined gravimetrically by the α -benzildioxime method⁽²⁾ after estimated colorimetrically by the improved Sandell's method⁽¹⁾. It would go without specifying anything for the latter method, but for the former some explanations are required.

A practical application of α -benzildioxime was advocated by F. W.

(1) N. Tanaka, this Bulletin, **18**(1943), 201.

(2) F. W. Atack, *Analyst*, **38**(1913), 318, 448.

Atack and he claims that this reagent is very convenient for both qualitative and quantitative analyses of nickel. The fact was confirmed also by H. Grossmann *et al.* According to these investigators, nickel can be more easily separated from cobalt by this reagent than by dimethylglyoxime, which is usually employed for separating or determining the former element. The author adopted this α -benzildioxime for the determination of nickel in mineral waters, and followed the procedure described in Grossmann's report. It will be briefly mentioned.

Taking suitable volume of mineral waters, remove copper and other members of the hydrogen sulphide group by hydrogen sulphide. Expel hydrogen sulphide thoroughly and oxidize ferrous iron completely to ferric. Add the hot alcohol solution of α -benzildioxime reagent (150 c.c. of the saturated solution must be used for 0.01 g. Ni), after the sample solution was treated with ammonium citrate enough to prevent, when the solution is made ammoniacal, ferric iron from precipitating. Then make the solution slightly ammoniacal and heat it on a water-bath for a few minutes. Filter the precipitate with a glass-filter, wash it with hot 50% alcohol (more concentrated alcohol should not be used if ammonium citrate is present) and dry at 110–120°C. The temperature for the drying can be allowed up to about 180°C.

Cobalt was estimated by the nitroso-R-salt method⁽³⁾, one of the colorimetric methods for cobalt. It could be only estimated, but not determined, owing to an interference considered to be caused by one or more of the elements in the given samples. As the present investigation is imperfect for the detailed discussion, it will not be gone into here. It, however, is necessary to mention that the various aliquots of the sample solution, taken to be determined colorimetrically, gave discordant cobalt contents as a result, and that the highest of these was adopted as giving the value nearest to the true one. Copper was thoroughly removed with hydrogen sulphide because it interferes with the determination. Although nickel, of course, is present in the sample, the procedure for removing it was omitted for only a reason that the nickel content is not so large compared with that of cobalt that its interference hardly requires to be taken into account. Anyway it could not be found what interferes with the cobalt

determination. The matter, therefore, remains for the subsequent studies. Here will be only shown the estimated content of cobalt in Tentoku, which is remarkably large.

The determinations of the major constituents were carried out in the usual way. Table 2 shows in the first column the contents of nickel, cobalt and major constituents in the filtrate, and in the second column the percentage of these elements in total residue.

Table 2.

	Content (g./l.)	Content (% in total residue)
Ni	0.00927	0.0308
Co	0.00218	0.0073
Fe(Fe ⁺⁺ + Fe ⁺⁺⁺)	4.903	16.27
Al	0.6019	2.00
Ca	0.4306	1.43
Mg	0.8462	2.81
H ₂ SiO ₃	0.2021	0.67

Total residue 30.143 g./l.

(3) A. M. M. Davidson and R. L. Mitchell, *J. Soc. Chem. Ind.*, **59**(1940), No. 10, 232; H. T. MacPherson and J. Stewart, *Biochem. J.*, **32**(1938), 763, etc.

The Precipitate Part: The precipitate from the mineral waters was separated from the filtrate, and dissolved in concentrated hydrochloric acid. The residue was filtered, washed, ignited, and weighed as silica. The solution, on the other hand, was worked concerning the same elements as those of the filtrate. Nickel was determined only colorimetrically because of its minute quantity. The content of cobalt was obtained by the colorimetric method using nitroso-R-salt as the reagent. All results are given in Table 3, reduced to the form of oxides.

Table 3.

	Content in the precipitate from 1 l. of the water (g.)
NiO	0.0001411
CoO	0.0000138
Fe ₂ O ₃	0.86272
Al ₂ O ₃	0.01048
CaO	0.00772
MgO	0.00422
SiO ₂	0.00159

Table 4.

	Content in the original water (g./l.)
Ni	0.00938
Co	0.00219
Fe (Fe ⁺⁺ + Fe ⁺⁺⁺)	5.506
Al	0.6075
Ca	0.4363
Mg	0.8488
H ₂ SiO ₃	0.2042

On the Analytical Results: The data of two parts were combined to obtain the contents in the original water, which are given in Table 4. As a result it became clear that this mineral water is the richest in Japan either in nickel or in cobalt; as for the former element Wakesui, Okayama Prefecture, has predominated. Concerning the determination of the latter element in mineral springs a little has been published before this study. In our country only Kinkei Mineral Spring was the example⁽⁴⁾; it is estimated by the arc spectroscopic method to be less than 10 γ Co/l. and determined by the X-ray method to be 7.2 γ /l. The present investigation, however, suggested that there could be found mineral springs containing a fairly large amount of cobalt. The percentages of nickel and cobalt in total residue⁽⁵⁾ correspond to 0.0302% and 0.0071% respectively, the former of which is far higher than the mean nickel content of acid vitriol springs in Japan. As for the latter, on the other hand, only a comparison with Kinkei is possible, showing far higher value. Moreover, the atomic ratios, Ni/Fe, Co/Fe and Co/Ni are calculated to be 16.21×10^{-4} , 3.77×10^{-4} and 0.232 respectively, as shown in Table 5. The first is also higher than the average of Ni/Fe that is represented in the last paper of this series. Co/Fe shows far and Co/Ni somewhat higher when compared with those of Kinkei.

Table 5.

	Ni/Fe	Co/Fe	Co/Ni
Atomic ratio	16.21×10^{-4}	3.77×10^{-4}	0.232

If the content of iron is assumed to be 100 the other elements analysed

(4) K. Kimura, M. Nakamura and N. Tanaka, *J. Chem. Soc. Japan*, **64**(1943), 349.

(5) 31.030 g./l. (calculated).

give the figures in Table 6. The first column is concerned with the contents in the filtrate and the second, those in the precipitate. Leaving

Table 6.

	Filtrate	Precipitate
Fe($\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$)	100	100
Al	12.28	0.921
Ca	8.78	0.936
Mg	17.26	0.426
SiO_2	3.18	0.264
Ni	0.189	0.0184
Co	0.044 ₅	0.00180

aside the question of the major constituents, the distributions of nickel and cobalt between the filtrate and the precipitate will be taken up here. Ni/Fe in the filtrate is about ten times higher than that of the precipitate. The fact gives a full explanation to the behaviour of nickel to the ochrous ferric oxide that precipitates from mineral waters, and it proves the experience gained in the case of Kinkei to be true. The next problem is concerned with the behaviour of cobalt, which is demonstrated by the fact that Co/Fe is about twenty-five times lower in the precipitate than in the filtrate. The element, therefore, proves to remain mostly in solution, part of it migrating to the precipitate. After all, no difference can be found between nickel and cobalt regarding its remaining in solution. If there were any differences, it would be a matter of degree—the difference between the atomic ratio Co/Ni in the filtrate and that in the precipitate. The former is 0.24 and the latter 0.10. Would nickel have a somewhat closer affinity to such a deposit than cobalt? The question requires so many examples that it will be discussed in the subsequent papers.

Summary.

The determinations of nickel, cobalt and the major constituents in Tentoku Mineral Spring, Saga Prefecture, typical of the acid vitriol springs in Japan, have been made. The result is that this spring contains such a remarkable amount both of nickel and cobalt that it proves to be the richest in our country in either element, showing 9.38 mg. Ni/l. and 2.19 mg. Co/l.

The distributions of these two elements between the filtrate and the precipitate have been investigated. Either of these mostly remains in the filtrate and partly migrates to the precipitate. In this regard a difference between nickel and cobalt, if it could be found, seems to be a matter of degree, that is, a problem as to which element has closer affinity to the precipitate of ferric hydroxide.

The author wishes to express his hearty thanks to Prof. Kenjiro Kimura for his kind guidance and encouragement throughout this study. 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.*

**Physico-Chemical Investigations on Catalytic Mechanism (X).
On the Reaction Products in the Fischer-Tropsch Synthesis.
Experimental Series II (6).**

By Senzo HAMAI.

(Received August 7, 1943.)

Introduction. We have been publishing a series of papers⁽¹⁾ on the Fischer-Tropsch synthesis. As regards the nature of the reaction products, we have so far proceeded to determine the physico-chemical properties of the products collected in two fractions, one of which was condensed by air and water cooling and the other was condensed by the solid $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mixture. Thus such properties as refractive index, specific gravity, apparent molecular weight, elementary analysis, have been obtained for these two fractions as well as the boiling point analysis by the Podbiliniak Distillation Apparatus and by a specially designed small-scale distillation apparatus, as the case may be, depending on the amount of the sample available. Some of these results have been reported in our earlier papers. Here, in this paper, we shall try to summarize some of our earlier results briefly so as to give us a more definite knowledge with regard to the nature of the reaction products as well as the relative amounts of various hydrocarbons possibly present.

Experimental Results. The results of the boiling point analysis are given for the products of the series of experiments $\text{F}_{40}\text{-F}_{52}$. First trap oil and second trap oil have been separately subjected to the boiling point analysis by using a specially designed small-scale distillation apparatus, and the relative amounts of possibly present hydrocarbons are graphically presented in the volume percent (Figs. 1-4). As seen in these graphs, the relative constituents in each of lighter and heavier fraction are definitely distinguishable. The lighter fraction seems to contain mainly $\text{C}_6\text{-C}_9$, while in the heavier fraction, predominantly C_9C_{13} are found. However, we must remember that these fractions, of course, cannot be sharply defined, but more or less they are overlapping. If the amount of a sample is sufficient, each fraction may be possibly separated and preferably subjected to more definite determinations of each physico-chemical property. At this stage we must be satisfied if we can estimate the relative magnitude of each constituent. As we have published already the data of the Podbiliniak distillation⁽²⁾, correlating with these we can visualize at least what

The most of the results given in this paper was obtained and completed in 1939-1940, but the publication of them had been withheld.

(1) S. Hamai, S. Hayashi, K. Shimamura and H. Igarashi, this Bulletin, **17** (1942), 166-171.

S. Hamai, S. Hayashi and K. Shimamura, this Bulletin, **17**(1942), 252-259.

S. Hamai, *J. Chem. Soc. Japan*, **63**(1942), 1606-1615.

S. Hamai, S. Hayashi and K. Shimamura, this Bulletin, **17**(1942), 463-477.

(2) S. Hamai, *J. Chem. Soc. Japan*, **63**(1942), 1606-1615.

fractions usually predominate in these synthesis reactions under such conditions. Table 1 shows refractive index, apparent molecular weight, specific gravity and elementary analysis for the first trap oil and second trap oil.

The most of these results need not be discussed, for they are self-explanatory in themselves as shown respectively in the diagrams and the table. However, it should be remembered that as seen in Figs. 3 and 4, the first trap oil contains C_{12} – C_{13} predominantly as compared with C_8 – C_{11} fractions, while the second trap oil contains C_7 – C_9 predominantly as compared with the other fractions.

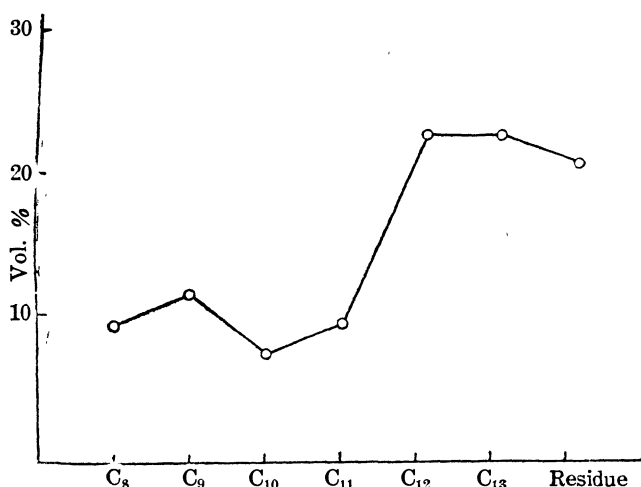


Fig. 1. Vol. % of Each Constituent.
(For 1st trap oil.)
($F_{46, 47, 49, 50, 52}$ Distillation.)

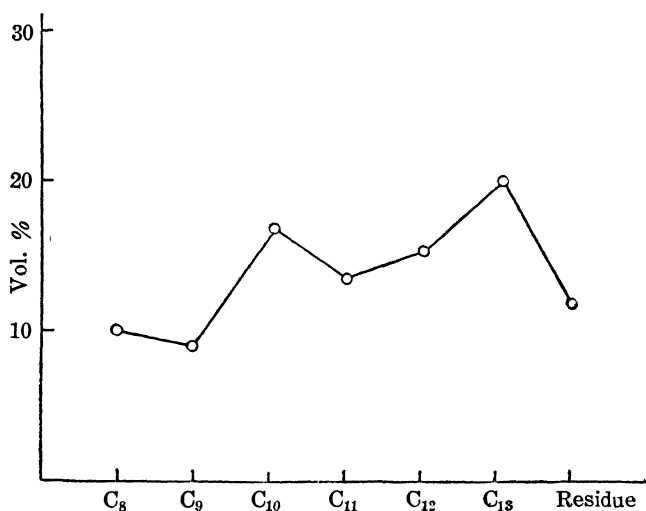


Fig. 2. Vol. % of Each Constituent.
(For 1st trap oil.)
($F_{40, 41, 42, 43, 45, 46}$ Distillation.)

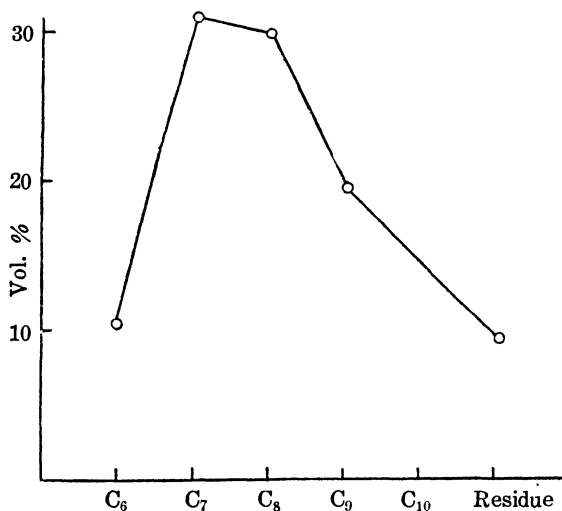


Fig. 3. Vol. % of Each Constituent.
(For 2nd trap oil.)
(F_{42, 43, 45, 46, 48, 50, 52} Distillation.)

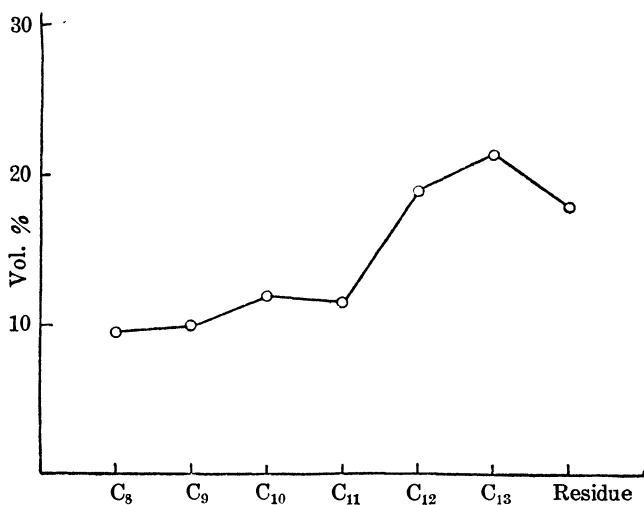


Fig. 4. Vol. % of Each Constituent.
(Fig. 1, Fig. 2, data combined.)
(For 1st trap oil.)
(F_{40, 41, 42, 43, 45, 46, 47, 49, 50, 52} Distillation.)

As regards the physico-chemical properties of these fractions of oil, the results are shown in Table 1 along with the conditions under which they are synthesized and the catalyst used. The correlations of the catalytic activity with the gas contraction and the amount of the oil yield as well as the nature of the effluent gas have already been discussed in our earlier paper⁽³⁾ (VI). Also as to the effects of the promoters as boron oxide

(3) S. Hamai, this Bulletin, 17(1942), 339-344.

Table 1. Properties of the Products.

Exp. No.	React. Temp. (°C.)	Catalyst No.	Catalyst Comp.							Pretreat-ment*		Ref. Ind. 25°C. n_D^{25}	Sp. Gr. 25°C. D_4^{25}	App. M.W.	Elementary Analysis	
			Co	CeO ₂	ThO ₂	B ₂ O ₃	Cu	Kies.	(hrs.)	(°C.)	C (%)				H (%)	
F ₄₀ (A-G) 1st trap oil	200	XII ₁₁ -1	100	15	15	—	—	100	{5 5	400 375	1.4319 ^{20°}	0.766 ^{20°}	153	85.69	14.42	
F ₄₀ (A-G) 2nd trap oil	200	XII ₁₁ -1	100	15	15	—	—	100	{5 5	400 375	1.4071 ^{20°}	0.702 ^{20°}	90	85.08	15.23	
F ₄₁ (A-E) 1st trap oil	190	XII ₁₂ -1	100	15	15	5	—	100	{5 5	400 375	1.4282 ^{20°}	0.756 ^{20°}	150	84.54	15.04	
F ₄₁ (A-E) 2nd trap oil	190	XII ₁₂ -1	100	15	15	5	—	100	{5 5	400 375	1.4050 ^{20°}	0.693 ^{20°}	91	84.67	15.49	
F ₄₂ () 1st trap oil	200	XII ₁₃ -1	100	18	18	5	—	100	{5 5	400 375	—	—	—	—	—	
F ₄₂ () 2nd trap oil	200	XII ₁₃ -1	100	18	18	5	—	100	{5 5	400 375	—	—	—	—	—	
F ₄₃ (A-I) 1st trap oil	200	XII ₁₄ -1	100	15	15	5	5	100	{5 5	400 375	1.4238 ^{20°}	0.753 ^{20°}	141	84.62	15.23	
F ₄₃ (A-I) 2nd trap oil	200	XII ₁₄ -1	100	15	15	5	5	100	{5 5	400 375	1.3863 ^{20°}	0.669 ^{20°}	84	83.95	16.02	
F ₄₃ (A-I) 1st trap oil	200	XII ₁₄ -1	100	15	15	5	5	100	{5 5	400 375	1.4222	0.7507	166	84.62	15.23	
F ₄₃ (A-I) 2nd trap oil I	200	XII ₁₄ -1	100	15	15	5	5	100	{5 5	400 375	1.3924	0.6991	119	83.95	16.02	
F ₄₃ (A-I) 2nd trap oil II	200	XII ₁₄ -1	100	15	15	5	5	100	{5 5	400 375	1.3932	0.6991	119	—	—	
F ₄₄ (A-D) 1st trap oil	200	XII ₁₅ -1	100	18	18	5	5	100	{5 5	400 375	—	—	—	—	—	

* The first line indicates the heat treatment prior to H₂ reduction and the second line shows the reduction condition by H₂.

Table 1.—(Continued)

Exp. No.	React. Temp. (°C.)	Catalyst No.	Catalyst Comp.							Pretreat- ment* (hrs.) (°C.)		Ref. Ind. 25°C. n_D^{25}	Sp. Gr. 25°C. D_4^{25}	App. M. W.	Elementary Analysis	
			Co+CeO ₂ +ThO ₂ +B ₂ O ₃ +Cu+Kies.												C (%)	H (%)
F ₄₄ (A-D) 2nd trap oil	200	XII ₁₅ -1	100	18	18	5	5	100	{5 5	400 375	—	—	—	—	—	
F ₄₅ (A-H) 1st trap oil I	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 375	—	0.7553	200	—	—	
F ₄₅ (A-H) 1st trap oil II	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 375	1.4259	0.7546	200	84.36	15.52	
F ₄₅ (A-H) 1st trap oil	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 375	—	0.7536	194	84.33	15.28	
F ₄₅ (A-H) 2nd trap oil	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 375	1.3966	0.6979	114	84.49	15.50	
F ₄₆ (A-G) 1st trap oil I	200	XII ₁₇ -1	100	18	18	10	—	100	{5 5	400 375	1.4240	0.7499	198	—	—	
F ₄₆ (A-G) 1st trap oil II	200	XII ₁₇ -1	100	18	18	10	—	100	{5 5	400 375	—	0.7492	204	83.73	15.40	
F ₄₆ (A-G) 2nd trap oil	200	XII ₁₇ -1	100	18	18	10	—	100	{5 5	400 375	—	—	—	84.42	15.52	
F ₄₇ (A-E) 1st trap oil	200	XII ₁₈ -1	100	18	18	10	—	—	{5 5	400 375	1.4302	0.7679	212	84.59	15.41	
F ₄₇ (A-E) 2nd trap oil	200	X I ₁₈ -1	100	18	18	10	—	—	{5 5	400 375	1.4107	—	131	84.77	15.61	
F ₄₈ (A-F) 1st trap oil	200	XII ₁₉ -1	100	15	15	10	5	100	{5 5	400 375	1.4340	0.7730	233	84.48	15.43	

Table 1.—(Concluded)

Exp. No.	React. Temp. (°C.)	Catalyst No.	Catalyst Comp.							Pretreat- ment*		Ref. Ind. 25°C. n_D^{25}	Sp. Gr. 25°C. D_4^{25}	App. M.W.	Elementary Analysis	
			Co+CeO ₂ +ThO ₂ +B ₂ O ₃ +Cu+Kies.	(hrs.)	(°C.)	C (%)	H (%)									
F ₄₅ (A-F) 2nd trap oil	200	XII ₁₉ -1	100	15	15	10	5	100	{5 5	400 375	—	—	—	84.07	15.41	
F ₄₉ (A-C) 1st trap oil	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 375	1.4311	—	158	—	—	
F ₄₉ (A-C) 2nd trap oil	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 375	1.4130	—	—	—	—	
F ₄₉ (D-G) 1st trap oil	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 375	1.4358	0.7707	207	84.52	15.44	
F ₄₉ (D-G) 2nd trap oil	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 375	1.4242	0.7316	146	85.08	15.06	
F ₅₀ (A-J) 1st trap oil	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 300	1.4258	0.7526	200	84.41	15.60	
F ₅₀ (A-J) 2nd trap oil	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 300	1.3954	0.6783	109	84.84	15.35	
F ₅₁ (A-F) 1st trap oil	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 400	1.4279	—	192	—	—	
F ₅₁ (A-F) 2nd trap oil	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 400	—	—	125	—	—	
F ₅₂ (A-H) 1st trap oil	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 350	1.4245	0.7508	183	84.56	15.36	
F ₅₂ (A-H) 2nd trap oil	200	XII ₁₆ -1	100	15	15	10	—	100	{5 5	400 350	1.3995	0.7014	118	84.99	15.50	

(B_2O_3), copper as well as thorium oxide (ThO_2) and cerium oxide (CeO_2)—the effect of the pretreatment on the catalytic activity and the products etc.—, they have been collaborated in the mentioned paper. With regard to the effects of the catalyst composition on the nature and the composition of the products, we may possibly state that in main there is practically no definite conclusion⁽⁴⁾, however, a slight variation in the properties may be found as far as these data are concerned. These facts amply justify that the distillation analysis of the products obtained by using the same series of the catalyst but differing in some of the promoters, as indicated in this paper, may be employed.

Summary.

(1) The results of the distillation analysis of the products have been graphically presented in the volume percent against each constituent and correlated.

(2) The physico-chemical properties such as refractive index, specific gravity, apparent molecular weight and the elementary analysis of the products along with experimental conditions and the catalyst used have been tabulated.

(3) As regards the effects of the catalyst composition on the nature and the composition of the products, we may possibly state that there is practically no definite conclusion, however, a slight variation may be found, as far as these series of data and the catalyst are concerned.

In conclusion, the author expresses his hearty thanks to Dr. T. Marusawa, Former Director, and to Dr. S. Sato, Director of the Institute, for their interests and constant encouragement in carrying out this series of investigations and for the permission for this publication. Also the author takes this occasion to extend his thanks to Messrs. Hayashi, Shimamura, Fujiwara, Igarashi and Kuwabara, who have been willing to assist him in the experimental part of this investigation and to Messrs. Kataoka, Inaba, Kodama and Nakano who have helped him in the part of the analytic work.

*The Central Laboratory,
South Manchuria Railway Company, Dairen.*

(4) It is rather difficult to estimate, from these physico-chemical properties, whether these fractions contain normal or isomeric forms, but as we have already mentioned that Boron Oxide (B_2O_3) or Cerium Oxide (CeO_2) play a very important role as an "Electron Carrier" or "Oxygen Carrier" enabling us to explain a possible existence of isomeric forms detected by the Podbiliniak analysis. See also reference (2) and Egloff, "Physical Constants of Hydrocarbons," Vol. I.

Hydrocarbon Conversion with Special Reference to the Thermodynamical Calculations for the Isomerization Reactions. I.

By Senzo HAMAI.

(Received July 15, 1943.)

Synopsis. (1) In order to grasp the general trend of isomerization reactions of saturated hydrocarbons, the free energy equations, as a function of temperature convenient for practical calculations, are derived based on one of the more recent data available.

(2) Making use of these derived simple free energy equations, ΔF 's at 0°, 25°, 100°, 200° and 300°C. are computed and tabulated and compared with those of other sources.

(3) The free energy equations of some of the useful reactions such as the formation of neohexane by alkylation, and the formation of isooctane by the coupling reaction of isobutene and isobutane are derived and ΔF 's are calculated.

(4) Discussions in connection with these thermodynamical calculations for isomerization reactions are presented.

(5) Discussions of the isomerization in connection with so-called "Bond Free Energy Equation" of Bruins and Czarnecki are presented.

(6) In general, isomerization reactions of hydrocarbons, with few exceptions, are favoured thermodynamically at a lower temperature.

(7) Isomerization reactions from simpler structures to more complicated and branched compounds are favoured thermodynamically, more or less, at a lower temperature.

(8) In the isomerization reactions of di- or tri-methylated compounds involving merely an exchange of the position of the carbon to which methyl or ethyl groups are attached, a structure which is more non-symmetrical favours the isomerization thermodynamically at a higher temperature.

(9) Free energy changes involved in the isomerization reactions are of small magnitude as compared with those of ordinary chemical reactions.

(10) The errors involved in the data of the free energy changes of isomerization often amount to a magnitude as big as the free energy change itself. Hence in the selection of data for such calculations, much caution should be taken into consideration.

Introduction. In connection with the investigations of hydrocarbon chemistry, especially in the field of hydrocarbon synthesis, one of the most vital problems is, of course, to obtain justly the desired products without much interference as caused by the various possible side reactions which usually occur almost in any type of synthesis without exception, possibly. However, such a pure reaction is very much desirable and it may be possible in the laboratory scale, but if such a process is industrialized, on account of the necessity of increasing the yield, the pureness of the process is usually sacrificed. Consequently, we are confronted with the situation in which the undesired products must be converted to the desired ones. Such situations are very obviously the case in the liquid fuel synthesis where very many kinds of products are formed, whether desired or not, so that we are naturally forced to separate them and furthermore to proceed with the task of conversion of hydrocarbons, such as normal hydrocarbons changed into the respective isomers.

The isomerization⁽¹⁾ reaction of hydrocarbons, along with cyclization, alkylation, polymerization etc. are very important in improving the quality of liquid fuel. These have long been investigated by various investigators, and their contributions are enormous, above all in the studies on polymer gasoline, the cyclization of heptane to obtain toluene, and the cyclization of octane to xylene, etc., as well as the isomerization of butane, and other normal paraffins, and also the formation of neohexane by alkylation of isobutane in the presence of ethylene, and so on.

The purpose of this paper is to show the thermodynamical possibility of such isomerizations for saturated hydrocarbons (I) and for unsaturateds (II)⁽²⁾ in a systematic way. The free energy changes for isomerization reactions⁽¹⁾ often involve errors as many as the free energy change itself. Therefore, in order to get a reasonable estimation of the free energy change by means of the combination of the free energy data from various sources, the data must be very carefully selected. For such precaution, we have consistently based our calculation on one of the most recent investigations⁽³⁾ of which the data seem to have been very consistently selected, although the absolute magnitude may differ from those of other sources. This attitude of calculation is amply justified for this kind of calculation, for the relative magnitude of changes are only important.

Derivations of Free Energy Equations. One of the fundamental equations for the standard free energy of formation as a function of temperature is obviously shown by

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

where ΔF , ΔH , T and ΔS stand for the usual significance—the same notations as used by Lewis and Randall⁽⁴⁾.

As seen in the equation, the free energy of any type of reaction can easily be obtained if the heat of reaction ΔH and the entropy of all substances involved are given at that temperature. The free energy and the heat of formation at any given temperature are connected as:

$$\frac{d(\Delta F/T)}{dT} = -\Delta H/T^2. \quad (2)$$

From the above-cited relation, the free energy equation may be obtained as a function of temperature, but of course, in order to get the relation usable in practical calculation we must use such a relation as:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p, \quad (3)$$

(1) E. Wilson, *Chem. Rev.*, **21** (1937), 129–167; C. D. Nenitzescu, *angew. Chem.*, **52** (1939), 232; H. Shingu, *J. Ind. Chem. Japan*, **46** (1943), 175.

(2) (II) To be published in part II of this series of papers on unsaturated hydrocarbons.

(3) C. M. Thacker, H. O. F. Folkins and E. L. Miller, *Ind. Eng. Chem.*, **33** (1941), 584–590.

(4) Lewis and Randall, "Thermodynamics," 1923.

which is known as Kirchhoff's formula. Using (4) in (3) we obtain (5),

$$\left. \begin{aligned} C_p &= I_0 + I_1 T + I_2 T^2 + I_3 T^3 + \dots \\ \Delta C_p &= \Delta I_0 + \Delta I_1 T + \Delta I_2 T^2 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + I_0 T + 1/2 I_1 T^2 + 1/3 I_2 T^3 + \dots \quad (5)$$

Then substituting it in (2) and by integration of such relation, the desired relation of the free energy as a function of temperature may possibly be obtained, namely:

$$\Delta F^\circ = \Delta H_0 - I_0 T \ln T - 1/2 I_1 T^2 - 1/6 I_2 T^3 + \dots + IT. \quad (6)$$

Using these relationships, Thacker, Folkins and Miller⁽²⁾ have recently published the free energy equations of formation for some seventy-seven hydrocarbons and others. The present author, with the aid of the mentioned literature, along with various other published data⁽⁵⁾ as of Thomas, Egloff and Morrell, Rossini and Pitzer, has derived simple free energy equation for the isomerization reactions and computed the free energy changes at 0°, 25°, 100°, 200° and 300°C.

The free energy equations were derived in the form of:

$$\Delta F^\circ = A + BT, \quad (7)$$

where A 's and B 's are constants.

From such a simple relationship for ΔF° as a function of temperature, we may grasp very easily the change of free energy at any temperature, i.e., the thermodynamical possibility of various isomerization reactions important in the field of industrial synthesis. Table 1 gives these free energy equations as well as ΔF° 's at various temperatures. Table 2 shows the comparison of ΔF° 's at 298.16°K. between our calculations and those of other sources available. Table 3 compiles the ΔF° 's for various important hydrocarbons in order to show how they differ from those data compiled and selected by different authors, for the sake of thoroughness.

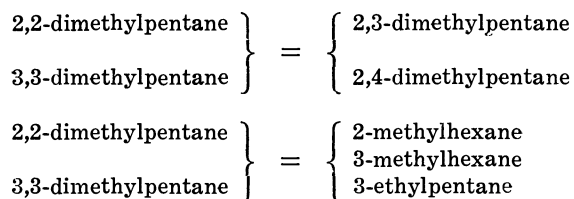
Discussions. In examining the tables, we find that the reactions as written are seen very definitely to be more favourable if the temperature is lower i.e., the lower the temperature, the more favourable the reaction from the left to right is, except for a few as Nos. 11, 16, 17, 19, 35, 47, which are easily seen in the table. In the reaction, *n*-butane=iso-butane, at 200°C., ΔF° is found to be positive, while in the case of *n*-pentane=isopentane, even at 300°C., ΔF° is still negative. In the case of *n*-pentane=tetramethylmethane even at 200°C., ΔF° is already a

(5) (a) Thomas, Egloff and Morrell, *Ind. Eng. Chem.*, **29**(1937), 1260.

(b) F. D. Rossini, *Chem. Rev.*, **27**(1940), 1-15.

(c) K. S. Pitzer, *Chem. Rev.*, **27**(1940), 39-57.

positive quantity. The formation of neohexane shows positive ΔF° at 200°C ., while by alkylation of isobutane to get neo-hexane it is found to be thermodynamically very much favourable. As regards the transformation between dimethylated compounds, as 2,2-dimethylbutane=2,3-dimethylbutane, ΔF° favours the reaction if carried over at a higher temperature. The same is true in the case of



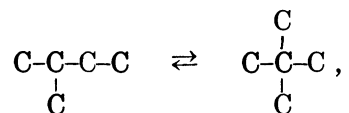
and few others already mentioned. In the case of tri- or tetra-methylated compounds, the decreasing of ΔF° 's was found to be more or less at a lower temperature. *n*-heptane and methylated heptane or *n*-octane seem to be very easily transformed to more complicated and branched compounds over wide ranges of temperature as illustrated in 2-methylheptane, 3-methylheptane and 4-methylheptane, respectively, going over to 2,2,3,3-tetramethylbutane, as well as *n*-heptane into 2-methylhexane, 3-methylhexane and 3-ethylpentane etc. These facts seem very reasonable as compared with the fact that *n*-heptane, in the presence of chromium oxide gel catalyst, easily is converted to toluene, by the cyclization process⁽⁶⁾.

P. F. Bruins and J. D. Czarnecki⁽⁷⁾ recently published a very interesting paper in connection with the relation between structure and free energy of organic molecules and proposed empirically, so-called "Bond Free Energy Equation". The idea of this bond free energy equation is very suggestive as well as very practicable and convenient to some extent in the calculation of free energy for the reactions in the engineering purpose. As they called attention to the relation between structure and free energy values, some possible and useful correlation may be obtained if the structure of these hydrocarbons and bond free energy are considered; for instance such reaction, as isopentane=tetramethylmethane (neopentane), of which the skeleton structure can be represented as:

(6) S. G. Goldwasser and H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**(1939), 1766-1769; S. Kinumaki, N. Kawatake and Asakura, "Nippon Gakujutsu Kyokai," Report No. 16 (1941), 52-54; D. J. Salley, H. Fehrer and H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**(1941), 1131-1133; J. D. Turkevich, H. Fehrer and H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**(1941), 1129-1131; H. S. Taylor and J. Turkevich, *Trans. Faraday Soc.*, **35**(1939), 921.

(7) P. F. Bruins and J. D. Czarnecki, *Ind. Eng. Chem.*, **33**(1941), 201-203.

(8) (C-CH₃) type bond, according to Bruins and Czarnecki, was introduced instead of finding the correction factors for C-C, and C-H type bonds as influenced by various substitutions.



where in isopentane, 3(C-CH₃)⁽⁸⁾, 1(C-C), 12(C-H) bonds and in tetramethylmethane, 4(C-CH₃), 12(C-H) bonds are involved. Therefore from the concept of Bond Free Energy Equation, ΔF° for isomerization can be represented roughly as:

$$\Delta F_{3(\text{C}-\text{CH}_3)} + \Delta F_{1(\text{C}-\text{C})} + \Delta F_{12(\text{C}-\text{H})} + \delta F_i^\circ = \Delta F_{4(\text{C}-\text{CH}_3)} + \Delta F_{12(\text{C}-\text{H})}.$$

$$\text{Therefore,} \quad \delta F_i^\circ = \Delta F_{1(\text{C}-\text{CH}_3)} - \Delta F_{1(\text{C}-\text{C})} \quad (8)$$

but more elaborately speaking, it should be

$$\delta F_i^{\circ'} = \Delta F_{1(\text{C}-\text{CH}_3)} - \Delta F_{1(\text{C}-\text{C})} + \Delta F_{3(\text{C}-\text{H})}' - \Delta F_{2(\text{C}-\text{H})}'' - \Delta F_{1(\text{C}-\text{H})}'''. \quad (9)$$

This can be seen from the comparison of the data from (8) and $\Delta F^\circ = -2739 + 7.1T$ respectively, -13166 cal. and -623 cal. (Considerable difference). Therefore the difference in these values is probably due to the fact that the term⁽⁹⁾ (3(H-H)^I-2(C-H)^{II}-(C-H)^{III}) is neglected, in other words, using these bond free energy equations, differentiation between (C-H)^I, (C-H)^{II} and (C-H)^{III} should be borne in mind. Otherwise, the agreement between such calculations cannot be expected. This does not mean that the idea of Bond Free Energy Equation is useless, but it only shows that Bond Free Energy Equation must be so refined for different types of bonds as modified and influenced by various substitutions of the groups. At any rate, such calculation carried out in Bond Free Energy Equation, may be useful at least for the engineering purpose, as the types of calculations illustrated in Bruins and Czarnecki's publication.

As observed in the values of ΔF° 's at various temperatures, the free energy changes involved in the isomerization reactions are of small magnitude, and as already stated, the errors involved are sometimes as big as the ΔF° itself⁽¹⁰⁾. Therefore, before we get any definite conclusion, more refined and accurate data must be obtained. Though the present situation may not give a precise conclusion, the general trend of, and aspects of isomerization reaction with a special reference to their thermodynamical possibility may be grasped; at least, the relative changes in the possibility of transformation with respect to the variation of temperature, which is one of the most important factors, may be ascertained.

The free energy equations for some of the useful reactions such as the formation of neohexane from the alkylation of isobutane, and the formation of 2,2,4-trimethylpentane (isooctane) from the coupling of isobutene and isobutane are also derived and ΔF° 's for these reactions also are shown.

(9) Probably other factors also may be responsible for these discrepancies (such as (C-C) bond etc.).

(10) E. Wilson, *Chem. Rev.*, **21** (1937), 129-167.

Table 1. Equations for Free Energies of Isomerization Reactions as a Function of Temperature.

Reactions		Free Energy Equations $\Delta F^\circ = A + BT$		$\Delta \bar{F}^\circ$ cal./mol.				
		A	B	0°	25°	100°	200°	300°
1	<i>n</i> -Butane=Isobutane	- 1635	+ 4.0	- 543	- 443	- 143	+ 257	+ 657
2	<i>n</i> -Pentane=Isopentane	- 1932	+ 2.8	- 1167	- 1097	- 887	- 607	- 327
3	<i>n</i> -Pentane=Tetramethylmethane	- 4671	+ 9.9	- 1967	- 1720	- 977	+ 13	+ 1003
4	Isopentane=Tetramethylmethane	- 2739	+ 7.1	- 800	- 623	- 90	+ 620	+ 1330
5	<i>n</i> -Hexane=2,2-Dimethylbutane (Neohexane)	- 4650	+ 11.1	- 1619	- 1341	- 509	+ 601	+ 1711
6	Isobutane + C ₂ H ₄ =2,2-Dimethylbutane (Neohexane) $\Delta F^\circ = -25178 + 2.303 \times 2.72 T \log T - 19.55 \times 10^{-2} T^2 + 12.94 T$			-18934	-18437	-17060	-15505	-14281
7	<i>n</i> -Hexane=2,3-Dimethylbutane	- 3550	+ 8.0	- 1365	- 1165	- 565	+ 235	+ 1035
8	<i>n</i> -Hexane= $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{-Methylpentane} \\ 3\text{-Methylpentane} \end{array} \right.$	- 1750	+ 4.0	- 658	- 558	- 258	+ 142	+ 542
9	$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{-Methylpentane} \\ 3\text{-Methylpentane} \end{array} \right\} = 2,2\text{-Dimethylbutane}$	- 2900	+ 7.1	- 961	- 783	- 251	+ 459	+ 1169
10	$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{-Methylpentane} \\ 3\text{-Methylpentane} \end{array} \right\} = 2,3\text{-Dimethylbutane}$	- 1800	+ 4.0	- 708	- 608	- 308	+ 92	+ 492
11	2,2-Dimethylbutane=2,3-Dimethylbutane	+ 1100	- 3.1	+ 253	+ 176	- 57	- 367	- 677
12	<i>n</i> -Heptane= $\left\{ \begin{array}{l} 2,2\text{-Dimethylpentane} \\ 3,3\text{-Dimethylpentane} \end{array} \right.$	- 4710	+ 9.7	- 2061	- 1818	- 1091	- 121	+ 849
13	<i>n</i> -Heptane= $\left\{ \begin{array}{l} 2,3\text{-Dimethylpentane} \\ 2,4\text{-Dimethylpentane} \end{array} \right.$	- 3610	+ 6.6	- 1808	- 1643	- 1148	- 488	+ 172
14	<i>n</i> -Heptane= $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{-Methylhexane} \\ 3\text{-Methylhexane} \\ 3\text{-Ethylpentane} \end{array} \right.$	- 1810	+ 2.6	- 1100	- 1035	- 840	- 580	- 320
15	<i>n</i> -Heptane=2,2,3-Trimethylbutane	- 6510	+ 13.7	- 2769	- 2426	- 1399	- 29	+ 1341
16	$\left\{ \begin{array}{l} 2,2\text{-Dimethylpentane} \\ 3,3\text{-Dimethylpentane} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 2,3\text{-Dimethylpentane} \\ 2,4\text{-Dimethylpentane} \end{array} \right.$	+ 1100	- 3.1	+ 253	+ 176	- 57	- 367	- 677
17	$\left\{ \begin{array}{l} 2,2\text{-Dimethylpentane} \\ 3,3\text{-Dimethylpentane} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 2\text{-Methylhexane} \\ 3\text{-Methylhexane} \\ 3\text{-Ethylpentane} \end{array} \right.$	+ 2900	- 7.1	+ 961	+ 783	+ 251	- 459	- 1169
18	$\left\{ \begin{array}{l} 2,2\text{-Dimethylpentane} \\ 3,3\text{-Dimethylpentane} \end{array} \right\} = 2,2,3\text{-Trimethylbutane}$	- 1800	+ 4.0	- 708	- 608	- 308	+ 92	+ 492

Table 1.—(Continued)

Reactions		Free Energy Equations $\Delta F^\circ = A + BT$		ΔF° cal./mol.				
		A	B	0°	25°	100°	200°	300°
19	2,3-Dimethylpentane } 2,4-Dimethylpentane } =	2-Methylhexane 3-Methylhexane 3-Ethylpentane	+ 1800 - 4.0	+ 708	+ 608	+ 308	- 92	- 492
20	2,3-Dimethylpentane } 2,4-Dimethylpentane } =	2,2,3-Trimethylbutane	- 2900 + 7.1	- 961	- 783	- 251	+ 459	+ 1169
21	3-Methylhexane } 2-Methylhexane } = 3-Ethylpentane } =	2,2,3-Trimethylbutane	- 4700 + 11.1	- 1669	- 1391	- 559	+ 551	+ 1661
22	n -Octane =	2-Methylheptane 3-Methylheptane 4-Methylheptane 3-Ethylhexane	- 1770 + 4.0	- 678	- 578	- 278	+ 122	+ 522
23	n -Octane =	3-Methyl-3-ethylpentane 2,2-Dimethylhexane 3,3-Dimethylhexane	- 4670 + 11.1	- 1639	- 1361	- 529	+ 581	+ 1691
24	n -Octane =	2-Methyl-3-ethylpentane 2,3-Dimethylhexane 2,4-Dimethylhexane 2,5-Dimethylhexane 3,4-Dimethylhexane	- 3570 + 8.0	- 1385	- 1185	- 585	+ 215	+ 1015
25	n -Octane =	2,3,4-Trimethylpentane	- 5470 + 12.0	- 2193	- 1893	- 993	+ 207	+ 1407
26	n -Octane =	2,2,3-Trimethylpentane 2,3,3-Trimethylpentane	- 6470 + 15.1	- 2346	- 1969	- 836	+ 674	+ 2184
27	n -Octane =	2,2,4-Trimethylpentane	- 6470 + 12.8	- 2974	- 2654	- 1694	- 414	+ 866
28	n -Octane =	2,2,3,3-Tetramethylbutane	- 9370 + 22.2	- 3307	- 2752	- 1087	+ 1133	+ 3353
29	2-Methylheptane } 3-Methylheptane } = 4-Methylheptane } = 3-Ethylhexane } =	3-Methyl-3-ethylpentane 2,2-Dimethylhexane 3,3-Dimethylhexane	- 2900 + 7.1	- 961	- 783	- 251	+ 459	+ 1169

Table 1.—(Continued)

Reactions			Free Energy Equations $\Delta F^\circ = A + BT$		ΔF° cal./mol.				
			A	B	0°	25°	100°	200°	300°
30	2-Methylheptane 3-Methylheptane 4-Methylheptane 3-Ethylhexane	{ 2-Methyl-3-ethylpentane 2,3-Dimethylhexane 2,4-Dimethylhexane 2,5-Dimethylhexane 3,4-Dimethylhexane	- 1800	+ 4.0	- 708	- 608	- 308	+ 92	+ 492
31	2-Methylheptane 3-Methylheptane 4-Methylheptane 3-Ethylhexane	= 2,3,4-Trimethylpentane	- 3600	+ 8.0	- 1415	- 1215	- 615	+ 185	+ 985
32	2-Methylheptane 3-Methylheptane 4-Methylheptane 3-Ethylhexane	{ 2,2,3-Trimethylpentane 2,3,3-Trimethylpentane	- 4700	+ 11.1	- 1669	- 1391	- 559	+ 551	+ 1661
33	2-Methylheptane 3-Methylheptane 4-Methylheptane 3-Ethylhexane	= 2,2,4-Trimethylpentane	- 4700	+ 8.8	- 2297	- 2077	- 1417	- 537	+ 343
34	2-Methylheptane 3-Methylheptane 4-Methylheptane 3-Ethylhexane	= 2,2,3,3-Tetramethylbutane	- 7600	+ 18.2	- 2630	- 2175	- 810	+ 1010	+ 2830
35	3-Methyl-3-ethylpentane 2,2-Dimethylhexane 3,3-Dimethylhexane	{ 2-Methyl-3-ethylpentane 2,3-Dimethylhexane 2,4-Dimethylhexane 2,5-Dimethylhexane 3,4-Dimethylhexane	+ 1100	- 3.1	+ 253	+ 176	- 57	- 367	- 677

Table 1.—(Continued)

Reactions		Free Energy Equations $\Delta F^\circ = A + BT$		ΔF° cal./mol.				
		A	B	0°	25°	100°	200°	300°
36	3-Methyl-3-ethylpentane } 2,2-Dimethylhexane } 3,3-Dimethylhexane }							
	=2,3,4-Trimethylpentane	— 700	+ 0.9	— 454	— 432	— 364	— 274	— 184
37	3-Methyl-3-ethylpentane } 2,2-Dimethylhexane } 3,3-Dimethylhexane }							
	= { 2,2,3-Trimethylpentane 2,3,3-Trimethylpentane	— 1800	+ 4.0	— 708	— 608	— 308	+ 92	+ 492
38	3-Methyl-3-ethylpentane } 2,2-Dimethylhexane } 3,3-Dimethylhexane }							
	=2,2,4-Trimethylpentane	— 1800	+ 1.7	— 1336	— 1293	— 1166	— 996	— 826
39	3-Methyl-3-ethylpentane } 2,2-Dimethylhexane } 3,3-Dimethylhexane }							
	=2,2,3,3-Tetramethylbutane	— 4700	+ 11.1	— 1669	— 1391	— 559	+ 551	+ 1661
40	2-Methyl-3-ethylpentane } 2,3-Dimethylhexane } 2,4-Dimethylhexane } 2,5-Dimethylhexane } 3,4-Dimethylhexane }							
	=2,3,4-Trimethylpentane	— 1800	+ 4.0	— 708	— 608	— 308	+ 92	+ 492
41	2-Methyl-3-ethylpentane } 2,3-Dimethylhexane } 2,4-Dimethylhexane } 2,5-Dimethylhexane } 3,4-Dimethylhexane }							
	= { 2,2,3-Trimethylpentane 2,3,3-Trimethylpentane	— 2900	+ 7.1	— 961	— 783	— 251	+ 459	+ 1169

Table 1.—(Concluded)

Reactions		Free Energy Equations $\Delta F^\circ = A + BT$		ΔF° cal./mol.				
		A	B	0°	25°	100°	200°	300°
42	2-Methyl-3-ethylpentane	}						
	2,3-Dimethylhexane							
	2,4-Dimethylhexane							
	2,5-Dimethylhexane							
	3,4-Dimethylhexane							
	=2,2,4-Trimethylpentane	- 2900	+ 4.8	- 1589	- 1469	- 1109	- 629	- 149
43	2-Methyl-3-ethylpentane	}						
	2,3-Dimethylhexane							
	2,4-Dimethylhexane							
	2,5-Dimethylhexane							
	3,4-Dimethylhexane							
	=2,2,3,3-Tetramethylbutane	- 5800	+14.2	- 1922	- 1567	- 502	+ 918	+ 2338
44	2,3,4-Trimethylpentane							
	= { 2,2,3-Trimethylpentane	- 1100	+ 3.1	- 253	- 176	+ 57	+ 367	+ 677
	2,3,3-Trimethylpentane							
45	2,3,4-Trimethylpentane							
	=2,2,4-Trimethylpentane	- 1100	+ 0.8	- 882	- 862	- 802	- 722	- 642
46	2,3,4-Trimethylpentane							
	=2,2,3,3-Tetramethylbutane	- 4000	+10.2	- 1214	- 959	- 194	+ 826	+ 1846
47	2,2,3-Trimethylpentane	}						
	2,3,3-Trimethylpentane							
	=2,2,4-Trmethylpentane	0	- 2.3	- 628	- 686	- 858	- 1088	- 1318
48	2,2,3-Trimethylpentane	}						
	2,3,3-Trimethylpentane							
	=2,2,3,3-Tetramethylbutane	- 2900	+ 7.1	- 961	- 783	- 251	+ 459	+ 1169
49	2,2,4-Trimethylpentane							
	=2,2,3,3-Tetramethylbutane	- 2900	+ 9.4	- 333	- 98	+ 607	+ 1547	+ 2487
50	Isobutene + Isobutane = 2,2,4-Trimethylpentane (isooctane)			-11871	-10906	- 7994	- 4103	- 211
	$\Delta F^\circ = -21965 + 5.435T \log T - 0.25 \times 10^2 T^2 + 24.4T$							

Table 2. Comparison of the ΔF° 's for Isomerization
Reaction at 25°C.***

Reactions	ΔF°			
	Wilson*	Hamai	Knowlton ⁽¹⁷⁾ Rossini	Pitzer ⁽²²⁾
<i>n</i> -Butane = Isobutane	— 140 ⁽¹¹⁾ — 820 (l.) ^(14b)	— 443 (g.)		— 530 (g.)
Butene-1 = Isobutene	—2540 ⁽¹²⁾	—2396 (g.)		—2370 (g.)
Butene-1 = Cis-butene-2	—1920 ⁽¹³⁾	—1234 (g.)		—1240 (g.)
Butene-1 = Trans-butene-2	—2330 ⁽¹⁴⁾	—2006 (g.)		—2010 (g.)
Cis-butene-2 = Trans-butene-2	— 410 ⁽¹⁵⁾	— 771 (g.)		— 770 (g.)
Cis-butene-2 = Isobutene	— 620 ⁽¹⁶⁾	—1161 (g.)		—1130 (g.)
Trans-butene = Isobutene		— 390 (g.)		— 360 (g.)
<i>n</i> -Pentane = 2-Methylbutane (isopentane)	— 100 (l.) ⁽²⁰⁾ —1020 (l.) ^(19b)	—1097 (g.)	—1095 (g.)** ($\Delta E = -1930 \pm 260$)	—1570 (g.)
<i>n</i> -Pentane = 2,2-Dimethyl- propane (Tetramethyl- methane) (Neopentane)	+ 270 (g.) ⁽²⁰⁾	—1720 (g.)	—1728 (g.)** ($\Delta E = -4680 \pm 310$)	—1690 (g.)
2-Methyl-butane = 2,2-Dimethyl- propane (isopentane)		— 623 (g.)	— 633 (g.)** ($\Delta E = -2750 \pm 270$)	— 120 (g.)

* E. Wilson, *Chem. Rev.*, **21** (1937), 129-167.

** Calculated by the present author from ΔE 's of Rossini.

*** Those data for the unsaturated compounds are from our report II to be published immediately after I.

(11) Arbutzov, *Ber.*, **67B** (1934), 563, 569.

(12) Aschân, *Ann.*, **324** (1902), 12.

(13) Aston and Messerly, *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 2354.

(14) Austerweil, *Bull. soc., chim.*, (4) **39** (1926), 695.

(15) Barrett and Linstead, *J. Chem. Soc.*, (1936), 611.

(16) Berthelot, *Ann. chim. phys.* (7) **20** (1900), 27.

(17) F. D. Rossini and E. J. R. Prosen, *J. Am. Chem. Soc.*, **62** (1940), 2250.

(18) (a) G. S. Parks, Theo. J. West and G. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941), 1133-1135.

(b) G. S. Parks, *Chem. Rev.*, **27** (1940), 75-83.

(19) J. W. Knowlton and F. D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **22** (1939), 415-424.

(20) Rossini, F. D., *J. Chem. Phys.*, **3** (1935), 438.

Table 2.—(Concluded)

Reactions	ΔF°			
	Wilson*	Hamai	Knowlton ⁽¹⁷⁾ Rossini	Pitzer ⁽²²⁾
<i>n</i> -Hexane = 2-Methylpentane		— 558 (g.)	—1061+230 (g.)	—1080 (g.)
<i>n</i> -Hexane = 3-Methylpentane		— 558 (g.)	— 352+230 (g.)	
<i>n</i> -Hexane = 2,3-Dimethylbutane		—1165 (g.)	— 796+230 (g.)	
<i>n</i> -Hexane = 2,2-Dimethylbutane		—1341 (g.)	—2385+230 (g.)	—2380 (g.)
Hexene-1 = Cyclohexane	—8100			
Hexene-1 = Methylcyclopentane	—12200			
Cyclohexane = Methylcyclopentane	—4100			
	+1150 (l.) ⁽²¹⁾			+ 970 (l.) ^(19b)
<i>n</i> -Heptane = 2-Methylhexane	—1520 (l.)	—1035 (g.)		—1150 (g.)
<i>n</i> -Heptane = 3-Methylhexane	—1120 (l.)	—1035 (g.)		
<i>n</i> -Heptane = 3-Ethylpentane	— 320 (l.)	—1035 (g.)		
<i>n</i> -Heptane = 2,2-Dimethylpentane	— 320 (l.)	—1818 (g.)		—2050 (g.)
<i>n</i> -Heptane = 2,3-Dimethylpentane	— 620 (l.)	—1643 (g.)		
<i>n</i> -Heptane = 2,4-Dimethylpentane	+ 180 (l.)	—1643 (g.)		
<i>n</i> -Heptane = 3,3-Dimethylpentane	+ 920 (l.)	—1818 (g.)		
<i>n</i> -Heptane = 2,2,3-Trimethylbutane	+ 680 (l.)	—2426 (g.)		
Heptene-1 = Methylcyclohexane	—15450 (l.)			
Heptene-1 = 1,2-Dimethylcyclopentane	—18050 (l.)			
<i>n</i> -Octane = 2,2,4-Trimethylpentane	+ 80 (l.)			
	+2230 (l.)**	—2654 (g.)		—2700 (g.)
<i>n</i> -decane = 2-Methyl-nonane			—1490+670 (l.) ⁽¹⁸⁾	
<i>n</i> -Decane = 5-Methylnonane			—1300+600 (l.) ⁽¹⁸⁾	

(21) A. L. Glasebrook and W. G. Lovell, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**(1939), 1717.(22) K. S. Pitzer, *Chem. Rev.*, **27**(1940), 39–57.(**) Based on the old data of *n*-octane (E. Wilson).

Table 3. Comparison of Thermodynamic Constants for the Formation of Gaseous Hydrocarbons.

at 298.1 °K (n C (graphite) + m H ₂ (g.) = C _{n} H _{$2m$} (g.))						
Substances	ΔS (Pitzer) cal/deg.	ΔH (Pitzer) K.cal.	ΔF° K.cal. Pitzer	ΔF° K.cal. Thacker and Others	ΔF° K.cal. Egloff	ΔF° K.cal. Wilson
Methane	— 19.39	—17.865 ± 0.074	—12.085	—12.134	—12.300 (—12.340)	
Ethane	— 41.61	—20.191 ± 0.108	— 7.787	— 7.784	— 8.260 (— 8.730)	
Propane	— 64.4	—24.750 ± 0.124	— 5.55	— 5.576	— 6.220 (— 7.380)	
<i>n</i> -Butane	— 87.5	—29.715 ± 0.153	— 3.63	— 3.748	— 5.000 (— 6.450)	—4.580 (g.) —5.000 (g.) new data
Isobutane	— 91.2	—31.350 ± 0.132	— 4.16	— 4.190	— 4.900 (— 6.850)	—4.720 (g.) —4.900 (g.) new data
<i>n</i> -Pentane	—111.1	—34.739 ± 0.213	— 1.62	— 1.617	— 2.570	—2.570 (g.) —2.820 (l.) —8.600 (l.) old data —2.920 (l.)
2-Methylbutane	—112.3	—36.671 ± 0.153	— 3.19			
Tetramethylmethane	—121.1	—39.410 ± 0.227	— 3.31	— 3.337	— 4.500 (— 6.670)	
<i>n</i> -Hexane	—134.5	—40.01 ± 0.50	+ 0.08	— 0.392	— 1.500	—7.000 (l.)
2-Methylpentane	—136.8	—41.8 ± 0.7	— 1.0	— 0.950		
2,2-Dimethylbutane	—141.2	—44.4 ± 0.7	— 2.3	— 1.733		
<i>n</i> -Heptane	—158.0	—45.35 ± 0.80	+ 1.75	+ 1.482	+ 0.190	—1.480 (l.), (new data) —3.000 (l.)
2-Methylhexane	—160.1	—47.1 ± 1.00	+ 0.6	+ 0.447	— 1.300	—3.000 (l.)
2,2-Dimethylpentane	—166.2	—49.8 ± 1.0	— 0.3	— 0.337	— 0.130	—1.800 (l.)
<i>n</i> -Octane	+181.5	—50.70 ± 1.0	+ 3.4	+ 2.518	+ 1.520	—0.850 (l.) (—3.000) +1.520 (g.) —0.770 (l.)
2,2,4-Trimethylpentane	—190.8	—56.2 ± 2.0	+ 0.7	— 0.136	+ 1.570	
n -(C _{n} H _{$2n+2$}) ($n > 6$)	— 23.49 n +6.4	—(5.35 n —7.90) ±0.12 n	(+1.65 n —9.80)			
Ethylene	— 12.49	+12.556 ± 0.067	+16.279	+16.339	+15.820 (15.530)*	
Propylene	— 32.8	+ 4.956 ± 0.110	+14.73	+14.820	+14.820 (13.920)	
1-Butene	— 55.1	+ 0.383 ± 0.181	+16.81	+17.041	+16.780 (15.330)	
Cis-2-butene	— 56.9	— 1.388 ± 0.181	+15.57	+15.806	+14.860 (14.170)	
Trans-2-butene	— 57.5	— 2.338 ± 0.181	+14.80	+15.035	+14.450 (13.400)	
Isobutene (2-Methylpropene)	— 59.2	— 3.205 ± 0.162	+14.44	+14.645	+14.240 (13.020)	
Acetylene	+ 14.07	+54.228 ± 0.233	+50.034		+50.840 (49.600)	

(*) Spectroscopic data, assuming free rotation of the C—C bonds (Egloff).

Conclusion. Thus far we have derived the free energy equations of isomerization reactions of the saturated hydrocarbons as a function of temperature and calculated ΔF° 's at various temperatures. They serve to indicate to some extent the general trend of the ΔF° 's values with structural changes. Some correlation and discussion with the so-called "Bond Free Energy Equation" are presented with certain restrictions. Those calculated free energy values for the isomerization from our simple derived equations have been found to give satisfactory results as compared with those given by various authors as K. S. Pitzer, F. D. Rossini, as well as E. Wilson, and some experimental evidences.

Parks and Huffman⁽²³⁾, in 1932, were led to the conclusion that any branched isomer should be on a higher free energy level than the normal compound; while Knowlton and Rossini's data⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ have given that just the reverse is true. The situation stimulated such investigators as Montgomery, McAteer and Franke⁽²⁴⁾ and others to study the isomerization reactions and all these results led to the conclusion supported by Rossini. Our calculations also support that such conclusion is more reasonable.

In conclusion, the author expresses his hearty thanks to Dr. T. Marusawa, Former Director, and to Dr. S. Sato, Director of the Institute, for their interests and constant encouragement in carrying out this investigation and for the permission for this publication. Also the author takes this occasion, to extend his thanks to Dr. R. Negishi who had been willing to participate in discussions as the opportunity demanded in the preparation of this paper.

*The Central Laboratory,
South Manchuria Railway Company, Dairen.*

(23) Parks and Huffman, "The Free Energies of Some Organic Compounds," 69-72; G. S. Parks, *Chem. Rev.*, **27**(1940), 75-83.

(24) Montgomery, McAteer and Franke, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**(1937), 1768.

Über die Beziehung zwischen Herstellungsbedingung und Beständigkeit von Chlorammoniumrauch. (II-Mitteilung der kolloidwissenschaftlichen Untersuchung disperser Systeme, die die Gas-Phase als ein Komponent enthalten).

Von Naoyasu SATA, Sigeru ITÔ und Keizirô WATANABE.

(Eingegangen am 17. August 1943.)

(1) *Einleitung*: Da die Entstehungsreaktion formelmässig sehr einfach und die Versuchsmaterialien leicht erhältlich sind, so ist eine ganze Reihe aerokolloidaler Untersuchungen über Chlorammoniumrauch angestellt worden⁽¹⁾. Physikochemisch ist aber sein Reaktionsmechanismus: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ nicht so einfach. Besonders über den Einfluss von Wasserspuren stimmen die theoretischen Meinungen, sowie die experimentellen Ergebnisse verschiedener Autoren noch nicht vollkommen überein⁽²⁾.

Die aerokolloidale Untersuchung desselben stösst auch in diesem Punkt auf mannigfaltige Schwierigkeiten, welche die Experimente stören und die Zusammenstellung der Versuchsergebnisse komplizieren. Weil aber sonst keine geeigneten Versuchsmaterialien zu finden sind, haben wir doch an Chlorammoniumrauch systematische kolloidwissenschaftliche Untersuchungen angestellt, unter besonderer Berücksichtigung, um beiliegende chemische Komplikationen möglichst zu vermeiden.

(2) *Versuchsanordnung*. Physikochemisches Feuchtigkeitsproblem möchten wir vorläufig beiseite lassen. Wir bedienten uns nämlich zum Trocknen nicht des gründlichen Verfahrens, wie Vakuum-Fraktionierung unter Anwendung flüssiger Luft, oder langtägiges Trocknen mit P_2O_5 ⁽³⁾ usw., sondern benutzten nur gewöhnliche Trocknungsmittel, wie H_2SO_4 und Natronkalk. Das Hauptziel wird zunächst darauf verwendet, die Entstehungsbedingung des Chlorammoniumrauches in Abhängigkeit mit seiner Beständigkeit zu untersuchen. Versuchsmaterialien und ihre Vorbehandlungen sind folgende:

NH_3 : Hergestellt durch Erwärmen käuflicher 30% Ammoniak-Lösung. Die Feuchtigkeit wurde entfernt durch Abkühlen mit Eis und Durchleiten durch zwei Natronkalk-Türme.

(1) R. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**(1919), 297, 575, 579; R. Whytlaw-Gray, „Smoke“, London (1932); A. Winkel und G. Jander, „Schwebestoff in Gasen“, Stuttgart (1934); K. Urasowski und R. Kusmenko, *Trans. Faraday Soc.*, **32**(1936), 1054; *J. Phys. Chem. (U.R.S.S.)*, **6**(1935), 896; A. Kobayasi und D. Nukiyama, *Proc. phys.-math. Soc. Japan., Ser. 3*, **14**(1932), 168; **15**(1933), 59.

(2) M. Bodenstein, *Z. physik. Chem. Abt. B.* **20**(1933), 451.

(3) K. Baker, *J. Chem. Soc.*, **65**(1894), 615; **74**(1898), 422; A. Tramm., *Z. physik. Chem.*, **105**(1923), 356; L. Moser „Reindarstellung von Gasen“, Stuttgart (1920).

HCl: Hergestellt durch Eintropfen konzentrierter Salzsäure in konzentrierter Schwefelsäure und getrocknet mittels Durchleiten durch zwei Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen.

Die Aerosolbildung wurde dadurch gestattet, dass man diese beide Komponentengase aus den Glasdüsen in den Reaktionsraum unter verschiedenen Bedingungen eingeführt hat. Die Beständigkeit des Rauches wurde mit der Durchlässigkeit eines Lichts konstanter Stärke verglichen. Namentlich ist sie ausgedrückt mit der Zeitdauer, dass eine 30 Watt-Glühlampe, die hinter dem Reaktionsraum in bestimmter Entfernung aufgestellt wurde, gerade unsichtbar bleibt. Das Volum des Reaktionsraums ist 1300 cc, dessen Durchmesser und Länge je 8.5 cm und 29 cm beträgt. Zu einem Versuch wurden je 14 cc Komponentengase benutzt.

Der Hauptteil der Apparatur ist schematisch in Abb. 1. skizziert.

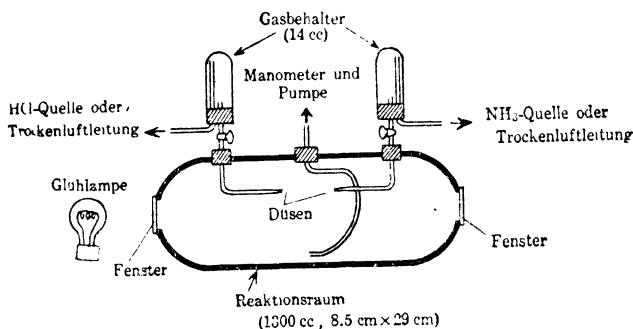


Abb. 1.

(3) *V Versuchsergebnisse.* I-Versuch: Versuch mit sehr grossen Düsen. Um die Aerosol-Entstehung möglichst rasch und die Rührung gebildeten Aerosols möglichst vollständig zu machen, so dass man die komplizierte Nebenerscheinung zu beseitigen hoffte, haben wir anfangs die Düsen mit grosser Öffnung (4 mm) benutzt.

Also leitet man zuerst trockne Luft durch die ganze Apparatur 30 Minuten lang hindurch. Der Gasbehälter wurde dann mit getrocknetem NH₃ und HCl erfüllt und der Reaktionsraum ausgepumpt bis zu einem bestimmten Druck. Die Aerosolbildung wurde dadurch gestattet, dass man Komponentengase im Reaktionsraum gleichzeitig einführte.

Der Druckunterschied zwischen Gasbehälter und Reaktionsraum zieht die Gase im Raum hinein und ergibt gleichzeitig die Rührwirkung. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 2 mit ■ oder □ übertragen. Es wurde dadurch gar keine Regelmässigkeit zwischen Druck und Beständigkeit gefunden. Wahrscheinlich wegen zu grosser Düsenöffnungen ging die Gas-Ausströmung d.h. die Rauchbildung unter nicht immer denselben Bedingungen vor sich, welche somit ganz auseinandergehende Resultate verursacht hat.

Die folgenden Versuche wurden deswegen mit Düsen von sehr kleinen Öffnungen (unter 0.5 mm) durchgeführt. II(a)-Versuch: Die Abhängigkeit des Luftdruckes des Reaktionsraums zur Rauchbildung und seine Beständigkeit. Mit dem Öffnen des Behälterhahns wird der Reaktionsraum

augenblicklich mit weissem Rauch erfüllt. Dass die Rauchbildung in der Mitte des Reaktionsraumes beginnt und sich nach beiden Seiten verbreitet, kann man, ausser dem Falle eines kleinen Druckunterschiedes, d.h. grossen Raumdruck, kaum erkennen. Die Ergebnisse sind auf Kurve 1 in Abb. 2 übertragen.

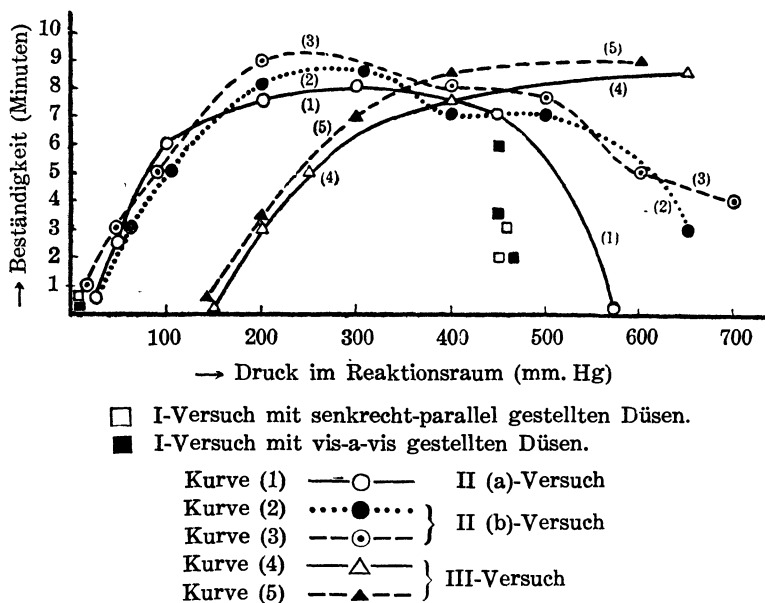


Abb. 2.

Die Abszisse ergibt den Raumdruck vor der Aerosolbildung. Da das Volum des Gasbehälters (14 cc) zu dem des Reaktionsraums (1300 cc) klein ist, so ändert sich der Innendruck des Reaktionsraums vor und nach der Aerosolbildung nur 5–10 mm. Im Raum von sehr kleinem Druck, d.h. fast evakuiertem Raum (unter 5 mm), lässt sich keine Aerosolbildung erkennen. Aber man sieht, dass die Innenwand des Reaktionsraums mit weissem Chlorammonium bedeckt wird. Daraus ist verständlich, dass im Raum mit kleinem Druck die Feuchtigkeit grösstenteils an der Gefässwand adsorbiert, worüber Chlorammonium gebildet war. Mit der Druckzunahme befindet sich die Feuchtigkeit im Reaktionsraum schwebend als Wasserdampf.

Unter dieser Bedingung scheidet Chlorammoniumrauch diesen Wasserdampf als Teilchenkern aus. Es ergibt auch eine Unterstützung, dass Chlorammonium nur im Vorhandensein Spuren von Feuchtigkeit sich entstehen lässt. Bekanntlich kann man die adsorbierte Feuchtigkeit an der Glaswand durch einfaches Durchströmen trockener Luft oder blossen Evakuieren, ohne Erhitzung, nicht entfernen. Die Beständigkeitsabnahme im Gebiet höheren Raumdrucks könnte man durch Zurückbleibens der Komponentengase im Gasbehälter erklären.

Denn in diesem Fall beträgt der Raumdruck 500–600 mm. und nähert sich dem Druck des Gasbehälters (1 Atm., 760 mm), so dass der Druck-

unterschied zwischen ihnen sicher nicht hinreichend ist, um Komponentengase vollständig im Reaktionsraum herauszuziehen. Diese Vermutung wurde mit folgendem II(b)-Versuch bestätigt.

Namentlich haben wir den Gasbehälter, nach dem Erfüllen der Komponentengase, mit einem Quecksilberbehälter verbunden, welcher die Komponentengase mit Quecksilber ersetzend vollständig auszutreiben gestattet. Wie aus den Kurven 2 und 3 in Abb. 2 ersichtlich ist, erhält man mit dieser Einrichtung noch recht beständigen Rauch bis 600–700 mm. Raumdruck.

III-Versuch: Über den Rühreffekt von Luftstrom.

Zum aerokolloidalen System, der Beständigkeit beeinflussender Faktor, rein physikalisch kommt das Rühren in erster Linie in Betracht. Selbstverständlich ist es nötig zum Zweck das System zu homogenisieren. Andererseits darf man aber nicht vergessen, dass ein zu heftiges Rühren im Gegenteil auf die Beständigkeit abnehmend wirkt, weil es den Zusammenstoß der Teilchen, mit anderen Worten, die Koagulation des Aerosols beschleunigt.

Das Verhalten wurde durch den nächsten Versuch geprüft. Die Versuchsanordnung ist wie in II-Versuch. Nur beim Öffnen der Hähne der Gasbehälter öffnet man gleichzeitig die Gaseinfuhrhähne, welche zur Trockenluftleitung gebunden sind. Von den Düsen stürzen also als erstes Moment die Komponentengase — NH_3 und HCl — heraus, wonach strömt die Trockenluft hinein bis Raumdruck zum 1 Atm. egalisiert wird. Dieser Luftstrom, der aus den Düsen in den Reaktionsraum ausgeblasen wird, wirkt ohne weiteres als ein Rührwerk. Die Resultate sind veranschaulicht mit Kurve 4 und 5 in Abb. 2, welche nicht eine Maximumkurve, wie in vorhergehendem Versuch, sondern eine Sättigungskurve darstellt. Unbeständiges Gebiet bei niedrigem Raumdruck steht mit der Vermutung nahe, dass ein zu heftiges Rühren auf die Beständigkeit schädlich wirkt.

(3) *Erörterung.* Es braucht keine besondere Erklärung, dass die Eigenschaften aerokolloidaler Systeme, überhaupt die der ganzen kolloiddispersen Systeme, nicht nur von den chemischen Zusammensetzungen disperser Substanzen sowie Dispersionsmittel, sondern von reinen physikalischen Bedingungen bei der Aerosolherstellung stark beeinflusst werden. Bei der Entstehung des Chlorammoniumrauches aus NH_3 und HCl haben wir den einfachsten Fall, die Beeinflussung des Rührens zur Aerosolbeständigkeit untersucht. Zum Rühren wurde nicht ein mechanisches Rührwerk, wie elektrischer Fächer, sondern eine Gasströmung unter Druckunterschied benutzt, die das Rühren im geschlossenen Raum ermöglicht.

Dass ein zu heftiges oder ungenügendes Rühren, gleicherweise der Beständigkeit ungünstig ist, könnte man leicht erwarten, wenn man an eine durch Rühren hervorgerufene Homogenisierung des Systems sowie Zusammenstoß der Teilchen denkt. Aber der merkbliche Unterschied der Versuchsergebnisse aus II(a)- und III-Versuch ist beachtenswert. Beim II(a)-Versuch, wo das Rühren nur durch Einströmen eines kleinen Volums der Komponentengase (14 cc) im Reaktionsraum (1300 cc) vor sich geht, erreicht das Beständigkeitsoptimum 160–180 mm Raumdruck. (Siehe Kurve 1 und 2). Hingegen bei III-Versuch, wo das System gründlich mit der Luftströmung umgerührt wird, lässt sich das Beständigkeitsoptimum

erst bei 360–380 mm Raumdruck erkennen. Da die Druckverminderung, die Teilchensedimentierung beschleunigt, muss sie die Beständigkeit negativ beeinflussen⁽⁴⁾. Das Verhalten in Wirklichkeit ist hier umgekehrt, nämlich, im Raum mit vermindertem Druck entsteht mehr beständiger Rauch. Daraus muss man schliessen, dass hier die Beständigkeit nicht von dem absoluten Raumdruck, sondern nur von dem Rühreffekt, welcher durch den Druckunterschied zwischen Reaktionsraum und Gasbehälter hervorgerufen wird, abhängig ist.

Beim II(a) Versuch wurden nur beide Komponentengase — NH_3 und HCl — im Reaktionsraum unter verschiedenem Druck eingeführt, wofür höchstens einige Zehntel von Sekunden hinreichend sind.

Hier endet die Rührung momentan durch Einspritzen beider Gase. In diesem Fall könnte man sagen das Rühren ist, „kurz aber scharf.“ Warum diese Rührmode bei verhältnismässig niedrigerem Raumdruck das Beständigkeitsmaximum hervorruft, können wir noch nicht sicher beantworten. Vielleicht findet man die Erklärungsmöglichkeit aus der Tatsache, dass das Rühren in diesem Fall mit der Aerosolentstehung schon aufgehört hat, worüber noch eingehende Untersuchungen nötig sind. Die Beständigkeitsherabsetzung höheren Raumdrucks, ist leicht verständlich durch Zurückbleiben der Komponentengase. Die Vermutung wurde, wie erwähnt, in II(b)-Versuch bestätigt durch Gasaustreibung mit Quecksilber. (Siehe Kurve 2 und 3, Abb. 2.)

In III-Versuch, wo das System nach dem Aerosolentstehen weiter zum Druckvergleich des Reaktionsraumes bis zu 1 Atm. mit Luft einströmen umgerührt wird, wird das Beständigkeitsoptimum erst bei 360–380 mm (Abb. 2, Kurve 4 und 5) erreicht.

Der Ausgangsraumdruck unter 350 mm verursacht vielleicht zu heftiges Rühren, welches wie schon betont, auf die Beständigkeit ungünstig wirkte. Beschliessend kann man sagen, dass ein mehr leises Rühren der Beständigkeit wohl vorteilhafter ist.

Jedenfalls wurde gezeigt, dass eine reine physikalische Bedingung, wie z.B. das Umrühren, zur Entstehung, Beständigkeit und anderen Eigenschaften eines Aerosols von grosser Bedeutung ist. Der Versuch weiterer Möglichkeiten der Variationen der Versuchsbedingungen ist schon im Gang.

Zusammenfassung.

(1) Kolloideigenschaften des Chlorammoniumrauches hauptsächlich in Beziehung seiner physikalischen Entstehungsbedingungen wurden untersucht.

(2) NH_3 und HCl wurden durch die Glasdüsen in den Reaktionsraum, unter verschiedenen Bedingungen, eingeführt, wodurch die Rauchbildung gestattet wird.

(3) Die Düsen mit zu grossen Öffnungen führt zu voneinander ganz unregelmässigen Ergebnissen, wohingegen mit den Düsen geeigneter

(4) *Loc. cit.* „Smoke“ S. 62; J. Sameshima, *Kagaku-Sôhō*, No. 3, S. 69, Tokyo (1942).

Öffnungen sich sehr gut Variationen der Entstehungsbedingungen erkennen lassen.

(4) Wenn nur beide Komponentengase im Reaktionsraum verschiedenen Drucks eingeführt wurden, zeigt die Aerosolbeständigkeit eine Optimumbeziehung gegen Raumdruck.

(5) Wenn der Reaktionsraum nach der Aerosolentstehung mit Luftstrom umgerührt wird, ergibt die Beständigkeit und der Ausgangsdruck die Sättigungsbeziehung.

(6) Dieses Verhalten wurde vorläufig aus homogenisierendem und koagulierendem Effekt des Umrührens erklärt, welches von der Gassströmung unter Druckunterschied hervorgerufen wird.

Diese Untersuchung wurde auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka und
Siomi-Institut für physikalische und chemische Forschung.*

Über die Wirkung von Ultraschall auf Kolloiderscheinungen. IX-Mitteilung⁽¹⁾: Das Verhalten der Flüssigkeiten im Ultraschall- feld in Abhängigkeit ihrer Viskositäten.

Von Haruhiko OKUYAMA.

(Eingegangen am 31. August 1943.)

(1) Einleitung.

Infolge der kleinen Absorption oder grossen Durchlässigkeit, ist die chemische bzw. kolloidwissenschaftliche Wirkung von Ultraschall meistens in flüssigen Medien bearbeitet worden.⁽²⁾ Um die flüssige Probe mit Ultraschall zu beschallen, mit Ausnahme ganz spezieller Fälle,⁽³⁾ wird sie in ein Gefäss im Ultraschallfeld, welches in einem Ölbad entstanden ist, gebracht.

Dann müssen die Schallwellen, welche von einer Quarzplatte oder anderen Oszillatoren ausgegangen sind, bevor sie die Probeflüssigkeiten erreichen durch ein Ölbad unbestimmter Tiefe und durch die Gefässwand von verschiedener Dicke, Form und Material hindurchgehen.

Mit anderen Worten, der Ultraschall muss, bevor er die beschallende Probe erreicht, zuerst zwei andere Substanzen, namentlich Ölbad und Gefässmaterial und zwei Grenzflächen unbestimmter Formen, d.h. Aussen- und Innenwand des Gefässes hindurchgehen.

Dann ist es ohne weiteres verständlich, dass die Absorption, Reflexion, Refraktion, Diffraktion und andere schallphysikalischen Probleme parallel den chemischen sowie kolloidwissenschaftlichen Wirkungseffekten berücksichtigt werden müssen. Da die ganz gleichen Umstände in Probeflüssigkeiten wieder zu berücksichtigen sind, werden die Wirkungsweise und Effekte des Ultraschalls auf flüssigen Proben recht komplizierter Natur, worüber eine gründliche und systematische Untersuchung von neuem erwünscht wird.⁽⁴⁾ Der erste Schritt wird mit nachstehendem Versuch unter besonderer Berücksichtigung ihrer Viskositäten unternommen.

(1) N. Sata, *Kolloid-Z.*, **71**(1935), 48; N. Sata und S. Watanabe, *Kolloid-Z.*, **73**(1935), 50; **78**(1937), 277; **81**(1937), 182; N. Sata und Y. Niwase, *Kolloid-Z.*, **81**(1937), 294; N. Sata und N. Naruse, *Kolloid-Z.*, **86**(1939), 102; **89**(1939), 341; N. Sata, **87**(1939), 185; **88**(1939), 182; N. Sata und Y. Harisaki, dieses Bulletin, **15**(1940), 180; N. Sata und K. Nakasima, dieses Bulletin, **18**(1943), 220.

(2) N. Sata, "Kagaku-Zikkengaku", Bd. IV, S. 290, Tokyo (1942).

(3) S. Morita, *Mazda-Kenkyû-Zihô*, **17**(1942), 308.

(4) H. Oyama und S. Ogata, *Nippon-Onkyô-Gakkaisi*, **4**(2603), 25; *Denki-Hyôron*, **29**(2601), 1.

(2) Über die Ultraschallkavitation und Oberflächenerscheinungen reiner Flüssigkeiten in Abhängigkeit ihrer Viskositäten.

Der wichtigste Faktor der Ultraschallwirkung in Flüssigkeiten, chemisch sowie kolloidwissenschaftlich, ist die Kavitation.⁽⁵⁾

Qualitativ oder anscheinend ist sie leicht erkennbar durch die eigentümliche Blasenbildung in den im Schallfeld gestellten Flüssigkeiten, aber quantitativ wird noch kein Aufschluss darüber gegeben. Um das Kavitationsverhalten zu systematisieren, habe ich zuerst diese Erscheinung in Flüssigkeiten verschiedener Viskositäten vergleichend beobachtet. Die Versuchsbedingung ist folgende. 10 cc von jeder Flüssigkeit wurde in den Reagenzgläsern möglichst gleicher Qualität aus Hartglas⁽⁶⁾ mit 17 mm Innendurchmesser, 0.5 mm Dicke⁽⁷⁾ und 250 mm Länge einpipettiert.

Man bringt dieses Reagenzglas ins Ultraschallfeld und verstärkt allmählich seine Intensität. Die Schallquelle ist ein piezoelektrischer Generator mit Quarzoszillator von 450 kHz.⁽⁸⁾ Bei bestimmter Intensität lässt sich in der Flüssigkeit die Ausscheidung zahlreicher Bläschen erkennen, wodurch das Eintreten der Kavitation nachzuweisen ist.

Es scheint, dass diese Blasenbildung wie die des Siedens, anfangs einen merklichen Widerstand zu überwinden hat. So stimmt die Grenzintensität des Kavitationsbeginns nicht immer reproduzierbar überein, wenn man den Versuch der Schallintensität in zunehmender Richtung durchführt. Durch einige Vorversuche habe ich gefunden, dass, wenn man umgekehrt, in der Richtung abnehmender Intensität, die Grenzbedingung des Aufhörens der Blasenbildung sucht, sich die Grenzintensität sehr bequem und exakt reproduzierbar feststellen lässt. So habe ich durch Regulieren des Erhitzungsstroms der Gleichrichterröhren bei ca 75% voller Leistung, die Spannung des sekundären Kreises des Generators bei 1100 Volt fixiert und die Intensität mit dem Drehkondensator abgelesen. Also bringe ich eine Probe im Schallfeld genügender Intensität in lebhaftes Kavitationsblasenbildung, wonach der Drehkondensator vorsichtig zurückgedreht wird. Dadurch wird die Stelle, wo die Blasenbildung gerade aufhört, gesucht. Die Kondensatorablesung an dieser Stelle habe ich als Kavitationsgrenze aufgenommen, die recht befriedigend reproduzierbare Werte ergibt. Die Beobachtung der Kavitationserscheinung wurde im Dunkelzimmer unter Anwendung eines Bogenlichts ausgeführt. Tabelle 1. stellen die Ergebnisse dar.

(5) *Loc. cit.* "Kagaku-Zikkengaku", S. 302; "Handbuch der Physik", Bd. VII, S. 18, Berlin (1927).

(6) N. Sata, *Kolloid-Z.*, **71**(1935), 49.

(7) Schalleffekt ist ausser der Wanddicke von der Gefässform stark abhängig (N. Sata und Nakasima, dieses Bulletin, **18**(1943), 205). Als bestes Unterscheidungsmerkmal haben wir den thermischen Effekt aufgenommen, worüber in nächster Mitteilung eingehend berichtet wird.

(8) *Loc. cit.* "Kagaku-Zikkengaku", S. 295.

Tabelle 1.

Flüssigkeit	Relative Viskosität*	Oberflächen- spannung (30°C)	Kapazität** bei der Kavitationsgrenze		Oberflächen- zustand
			Blasen- bildung in Flüssig- keit	Blasen- bildung an Gefäß- boden	
Azeton	20.0	22.2	85	85	Nebelung***
Chloroform	29.0	26.2	80	80	Nebelung
Benzol	31.0	27.6	80	80	Nebelung
Amylacetat	43.0	23.6	65	65	Nebelung
Wasser	44.5	71.18	90	90	Nebelung
Tetrachlorkohlenstoff	48.0	25.53	60	60	Nebelung
Äthylalkohol	56.0	21.4	60	60	Nebelung
Brombenzol	59.0	35.3	65	50	Nebelung
Essigsäure	63.0	26.8	—	25	Fontäne
Nitrobenzol	95.3	42.6	—	60	Fontäne
Benzilalkohol	190.0	38.0	—	55	Fontäne
n-Oktylalkohol	400.0	26.6	—	70	Fontäne
Glyzerin	4100.0	62.8	—	—	—

* Relative Viskosität: Ausgedrückt mit %-Verhältnis der Viskosität des Wassers bei 0°C (International Critical Tables, Bd. VII, S. 211, New York and London (1930)).

** Kapazität: Sie ergibt die Kondensatorablesung bei der Kavitationsgrenze. Nach der Natur der Flüssigkeiten geht die Blasenbildung der Kavitation entweder im Innern der Flüssigkeit vor sich oder vom Gefäßboden aus.

*** Nebelung: Wenn die Schallintensität eine bestimmte Grenze überschreitet, so findet an der Oberfläche einer Gruppe der Flüssigkeiten die Flüssigkeitsdispargierung statt, d.h. die Nebelbildung ist erkennbar.

(3) Der Versuch an Flüssigkeitsgemischen verschiedener Viskositäten.

Durch obenausgeführten Versuch wurde gezeigt, dass zur Kavitationserscheinung die Viskosität die wichtigste Rolle spielt. Um das Verhalten noch eingehender zu untersuchen, wurde der Versuch erweitert an den Flüssigkeitsgemischen verschiedener Natur und Viskositäten.

Aufgenommene Flüssigkeitspaare und ihre physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3–6 ersichtlich.

Tabelle 2.

	Flüssigkeits- paar	Relative Viskosität	Spezifisches Gewicht
I	{ Glyzerin	93.0	1.221
	{ Wasser	1.00	0.996
II	{ Rizinusöl	491.0	0.957
	{ Äthylalkohol	1.18	0.796
III	{ Olivenöl	119.2	0.923
	{ Petrolbenzin	0.53	0.708
IV	{ Paraffinöl	12.43	0.876
	{ Petrolbenzin	0.53	0.708

Tabelle 3. (Glyzerin—Wasser).

Volum %		Relative* Viskosität	Kapazität bei Kavitationsgrenze und die Stelle, wo Kavitation beginnt	Oberflächenzustand** bei	
Glyzerin	Wasser			mittlerer Intensität (1100 V)	höherer Intensität (1600 V)
100	0	93.000	—	—	—
90	10	41.300	—	—	wenig erhoben
80	20	24.200	—	—	Erhoben
70	30	10.950	23 am Gefässboden	—	Fontäne
60	40	6.230	40 in Flüssigkeit	wenig erhoben	Fontäne
50	50	<u>4.530</u>	45 in Flüssigkeit	Erhoben	max. Fontäne
40	60	3.340	45 in Flüssigkeit	Fontäne	Fontäne
30	70	2.170	60 in Flüssigkeit	Fontäne	Fontäne
20	80	1.780	60 in Flüssigkeit	Fontäne	Fontäne
10	90	<u>1.400</u>	75 in Flüssigkeit	max. Fontäne	Nebelung
0	100	1.000	90 in Flüssigkeit	Nebelung	Nebelung

* Die Viskosität ist hier auf denen des Wassers bei 30°C. als Einheit bezogen.

** Nach der Schallintensität und der Natur der Flüssigkeiten, spritzt ihre Oberfläche wie Fontäne oder dispergiert direkt und Nebelbildung ist zu erkennen. 1100 Volt entspricht dem Gebiet mittelmässiger Intensität und 1600 Volt dem der höheren Intensität mit unserem Generator.

Tabelle 4. (Rizinusöl—Äthylalkohol).

Volum %		Relative Viskosität	Kapazität bei Kavitationsgrenze und die Stelle, wo Kavitation beginnt	Oberflächenzustand bei	
Rizinus	Alkohol			mittlerer Intensität (1100 V)	höherer Intensität (1600 V)
100	0	491.000	25 am Gefässboden	wenig erhoben	Fontäne
90	10	176.000	30 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
80	20	52.000	35 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
70	30	28.400	35 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
60	40	<u>17.000</u>	40 am Gefässboden	Fontäne	max. Fontäne
50	50	12.000	40 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
40	60	<u>6.440</u>	45 am Gefässboden	max. Fontäne	Fontäne
20	80	2.320	50 in Flüssigkeit und am Gefässboden	Fontäne	Nebelung
0	100	1.180	60 in Flüssigkeit	Nebelung	Nebelung

Tabelle 5. (Olivenöl—Petrolbenzin).

Volum %		Relative Viskosität	Kapazität bei Kavitationsgrenze und die Stelle, wo Kavitation beginnt	Oberflächenzustand bei	
Olivenöl	Petrol- benzin			mittlerer Intensität (1100 V)	höherer Intensität (1600 V)
100	0	119.200	25 am Gefässboden	—	Erhoben
90	10	60.200	35 am Gefässboden	Erhoben	Fontäne
80	20	35.100	40 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
70	30	21.900	45 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
60	40	<u>11.200</u>	45 am Gefässboden	Fontäne	max. Fontäne
50	50	6.250	50 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
40	60	<u>3.490</u>	55 am Gefässboden	max. Fontäne	Fontäne
20	80	2.030	60 am Gefässboden	Fontäne	Nebelung
0	100	0.534	80 in Flüssigkeit	Nebelung	Nebelung

Tabelle 6. (Paraffinöl—Petrolbenzin).

Volum %		Relative Viskosität	Kapazität bei Kavitationsgrenze und die Stelle, wo Kavitation beginnt	Oberflächenzustand bei	
Para-ffinöl	Petrol-benzin			mittlerer Intensität (1100 V)	höherer Intensität (1600 V)
100	0	12.430	40 am Gefässboden	Fontäne	max. Fontäne
95	5	9.120	40 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
90	10	6.630	40 am Gefässboden	max. Fontäne	Fontäne
80	20	4.310	40 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
70	30	2.860	50 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
60	40	—	65 am Gefässboden	Fontäne	Nebelung
50	50	1.472	—	Fontäne	Nebelung
40	60	—	75 am Gefässboden	Nebelung	Nebelung
30	70	0.794	—	Nebelung	Nebelung
20	80	—	60 in Flüssigkeit	Nebelung	Nebelung
0	100	0.534	80 in Flüssigkeit	Nebelung	Nebelung

(4) Erörterung.

(a) *Über die Kavitation:* In einer Flüssigkeit, die in einem Gefäss gehalten wird, tritt im Ultraschallfeld geeigneter Intensität die Kavitation auf, dessen Grenzbedingungen nach der Natur der Flüssigkeiten sehr verschieden sind. Wenn die Kavitationsblasenbildung hauptsächlich mit innerer Zerspaltung oder Zerreißung der Flüssigkeiten zu tun hat, musste die Viskosität in erster Linie davon abhängig sein. Dass die Grenzschallintensität zum Kavitationsbeginn mit zunehmender Viskosität grösser wird, ist aus der Tabelle 1 leicht ersichtlich. In der Flüssigkeit mit sehr grosser Viskosität, wie z.B. in verschiedenen Ölen, tritt die Kavitation auch auf, wenn die Schallintensität genügend stark ist. Nur in Glycerin konnte ich niemals die Kavitationsblasenbildung nachweisen. Ob die Leistung unseres Generators dafür nicht ausreichend ist oder ob es mit den speziellen Eigenschaften des Glycerins zu tun hat, konnte noch nicht geklärt werden. Es sei hier wieder betont, dass die Kavitationsblasenbildung wie das Sieden, einen mässigen Widerstand erleidet, was durch den Versuch der Intensität in zunehmender und abnehmender Richtung zu erkennen ist. Die Kavitationserscheinung ist nach der Viskosität der Flüssigkeiten in Einzelheiten recht verschieden. Es wurde deutlich unterscheidend beobachtet, dass die Kavitationsblasenbildung in zähen Flüssigkeiten vom Gefässboden an der Glaswand beginnt, während in den Flüssigkeiten kleinerer Viskositäten die Blasenbildung im ganzen Teil der Flüssigkeit zu erkennen ist. Die Grenzviskosität liegt, in meinem Versuch, bei ungefähr dem doppelt grossen Wert der Viskosität des Wassers. Mit der Kavitationserscheinung scheint ausser der Viskosität noch die Affinität zwischen Flüssigkeit und Gefässmaterial (Glas) auch zu tun zu haben, worüber ich in anderen Gelegenheiten eingehend mich beschäftigen möchte.

(b) *Über Flüssigkeitsfontäne und Nebelbildung:* Die Kavitation ist, wie oben erwähnt, die Ultraschallerscheinung, welche in der Flüssigkeit oder an der Grenzfläche Flüssigkeit/Glas zur Beobachtung kommt.

Andererseits wird an der Grenzfläche Flüssigkeit/Luft, d.h. an der Oberfläche durch Schalldruck eine eigentümliche Erscheinung erkannt. Nun, wenn die Schallintensität noch nicht so stark ist, dass in der Flüssigkeit die Kavitation gerade beginnt, wird die Flüssigkeitsoberfläche nur herumgeschleudert und ein wenig erhoben.

Mit zunehmender Intensität aber wird die Flüssigkeitsoberfläche nach und nach erhoben und endlich wie eine Fontäne herausgesprudelt, welcher als Ölsprudel oder -fontäne wohl bekannt ist.⁽⁹⁾

Dieses Verhalten der Flüssigkeitsoberfläche ist auch nach der Viskosität sehr verschieden. Wie in der Tabelle 1 (Spalte 6) ersichtlich ist, tritt die Fontänebildung nur bei den Flüssigkeiten geeigneter Viskositäten ein. Die Flüssigkeit niedrigerer Viskosität wird oberflächlich dispergiert, und es findet keine hohe Fontäne, sondern die Nebelbildung statt. In derselben Flüssigkeit wird die Fontänehöhe mit zunehmender Schallintensität selbstverständlich höher. Aber im Schallfeld bestimmter Intensität, erreicht die Fontänehöhe mit einer Flüssigkeit geeigneter Viskosität ein Maximum. Nämlich in Flüssigkeiten mit nicht genügender Viskosität, tritt die Nebelung statt der Fontänebildung ein. Hingegen, wenn die Flüssigkeit zu viskös, so ist die Intensität angewendeten Ultraschalls nicht hinreichend genug, um die Fontäne zu bilden. Hier muss besonders darauf aufmerksam gemacht werden, dass das Wasser einen Ausnahmefall darstellt. Im Wasser ist die Fontänebildung verhältnismässig schwieriger, während die Blasenbildung sehr stark ist, was auf seine Spezialeigenschaften betreffend der Luftlöslichkeit, Oberflächenspannung, Viskosität, Wärmekapazität usw. zurückzuführen ist. Mit anderen Flüssigkeiten, stimmt die Schallintensität, welche das Fontäne- bzw. Nebelungsmaximum hervorruft, bei bestimmtem Viskositätswert überein, unabhängig sonstiger Eigenschaften der Flüssigkeiten. (In den Tabellen 3–6 mit Unterstrich bezeichnet.) Es ist auch bemerkenswert dass die Oberflächenspannung der Flüssigkeit scheint zur Nebelung bzw. Fontäne keine besondere Bedeutung zu haben (S. Tabelle 1, Spalte 3).

(c) *Schlussbemerkung*: Mit diesem Versuch habe ich in Erfahrung gebracht, dass z.B. von der Kavitation, die von Anfang an als Ultraschallerscheinungen bekannt war, sich noch kein quantitativer Aufschluss ergibt. So setzt sich die Blasenbildung der Kavitation, die nie aufgehört hat unter fortgesetzter Beschallung an allen Flüssigkeiten, ganz unabhängig ihrer Luftlöslichkeiten, immer weiter sehr glatt fort, wenn nur die Schallintensität genügend ist.

Bei plötzlichem Abschalten des Schalls, verschwinden die Kavitationsblasen nicht sofort vollständig, wie es aus der sogenannten Dekavitationserscheinung⁽¹⁰⁾ zu erwarten ist. Das bringt uns die Vermutung nahe, dass die Ultraschallkavitation in Flüssigkeiten keine so einfache Erscheinung zu sein scheint, die aus der Rayleighschen Theorie⁽¹¹⁾ rein physikomathematisch zu erklären ist, worüber wir noch weitere systematische Untersuchungen fortzusetzen beabsichtigen.

(9) *Loc. cit.* "Kagaku-Zikkengaku", S. 300.

(10) *Loc. cit.* "Kagaku-Zikkengaku", S. 302.

(11) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, **34**(1917), 94.

Zusammenfassung.

(1) Es wurde der Versuch unternommen, die Ultraschallerscheinungen in Flüssigkeiten systematisch zu untersuchen.

(2) Wenn eine Flüssigkeit mit Ultraschall beschallt wird, tritt in ihr die Blasenbildung auf, wegen Kavitation, während ihrer Oberfläche wegen Schalldruck, Fontäne oder Nebelung erkennen lässt.

(3) Die Grenzbedingungen zur Kavitationsblasenbildung und Fontänebildung oder Nebelung in verschiedenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen untersucht.

(4) Es wurde geklärt, dass sie mit den Viskositäten der Flüssigkeiten in engstem Zusammenhang stehen.

(5) Die Kavitationsblasenbildung lässt sich, mit Ausnahme von Glyzerin (vielleicht wegen seiner zu grossen Viskosität), entweder in Flüssigkeit oder an Grenzfläche „Glas/Flüssigkeit“ erkennen, nach der Natur der Flüssigkeiten.

(6) Wenn die Schallintensität eine bestimmte Grenze überschreitet, tritt auf der Flüssigkeitsoberfläche die Fontäne oder Nebelung auf, nach der Viskosität.

(7) Es wurde dadurch gezeigt, dass die Ultraschallerscheinungen in Flüssigkeiten von recht komplizierten Mechanismen sind, worüber nicht nur die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten, sondern die Materialien und Formen des Gefässes auch stark abhängig sind.

Herrn Prof. Dr. N. Sata spreche ich an dieser Stelle meine herzlichsten Dank aus, für seine stets liebenswürdige Anregung und Unterstützung. Diese Forschung wurde zum Teil auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka und
Siomi-Institut für physikalische und chemische Forschung.*

Hydrocarbon Conversion with Special Reference to the Thermodynamical Calculations for the Isomerization Reactions. II.

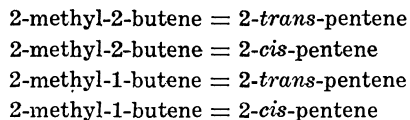
By Senzo HAMAI.

(Received August 13, 1943.)

Introduction. In the previous paper⁽¹⁾, we have called attention to the fact that the vital importance of the study of hydrocarbon conversion, especially of isomerization, alkylation and aromatization processes etc., must be borne in mind in the field of liquid fuel synthesis; furthermore the vital significance of the investigation of the isomerization reaction not only from the industrial point of view but also from the view of theoretical research should be realized due to the fact that the isomerization reaction which may be utilized for the study of intramolecular rearrangement occurring for the variable factors which influence the reaction can easily be reduced to the minimum.

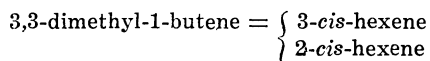
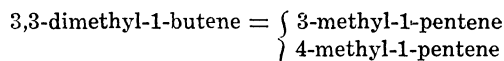
This paper is a similar investigation to Part I of this series, and is concerned with the thermodynamical calculations and discussions for the unsaturated hydrocarbons with special reference to the isomerization reactions. The procedure of the calculation is similar to the first report. We have derived simple free energy equations as a function of temperature for some eighty isomerization reactions of unsaturated hydrocarbons (C_4 – C_8) and calculated ΔF 's at 0°, 25°, 100°, 200° and 300°C. Table 1 shows the free energy equations as a function of temperature, and compiles ΔF 's as calculated by our derived equations.

Discussion of the Results. As we have already stated in the previous paper⁽¹⁾, the magnitude of ΔF 's of isomerization reactions is small as compared with those of ordinary chemical reactions. This is also found true in the case of unsaturated hydrocarbons. It is also found that, the lower the temperature, thermodynamically the more favourable the reaction is. As observed in the table, the majority of the reactions as written is found to be thermodynamically favourable, in all the range from 0°–300°C, except a few, changing the sign of ΔF 's at certain temperature. Some thirty reactions as written have been found to be positive ΔF , i.e. thermodynamically not favourable, as in the case of 2-methyl-2-butene=2-methyl-1-butene, i.e., the shift of the position of a double bond from 2 to 1. Similarly with 2-methyl-2-butene=3-methyl-1-butene and 2-methyl-1-butene=3-methyl-1-butene, involving the shift of the position of a methyl group from 2 to 3 position.



(1) S. Hamai, this Bulletin, **18**(1943), 376.

As already mentioned, all of these reactions which show positive ΔF (0° – 300°C.), are, with a few exceptions, the more favourable the higher the temperature. Besides these, those which change the sign of ΔF in this range also have been found to be the more favourable when the temperature is higher.



Those reactions which are favoured thermodynamically are some thirty-six reactions (0° – 300°C.). However, even if the reactions are not thermodynamically possible, it should be remembered that this does not mean there are no reactions, but the thermodynamical possibility only indicates that the reactions proceed to "Conveniently Usable Extent" and no more. But in such a case it is safe to state that a search for the catalyst for such an unfavourable reaction is useless and meaningless. Examining these isomerization reactions closely, we may be able to classify them into, at least, four types, i.e., those which involve merely a double bond shift, as 2-methyl-2-butene=2-methyl-1-butene; those which involve the shift of methyl or ethyl radical as 2-methyl-1-butene=3-methyl-1-butene; those which involve both the double bond and the radical shift as 2-methyl-2-butene=3-methyl-1-butene; and those which involve the transformation or structural change of trans-cis-forms as 2-methyl-2-butene=2-trans-pentene. Furthermore, they may be classified into such changes as those in which the carbon-carbon bond, the carbon-hydrogen bond or both bonds are responsible for these isomerization reactions. As regards the effect of catalysts on the isomerization reactions, these will be referred to as carbon-carbon or carbon-hydrogen isomerization catalysts.

As already concluded in the case of the saturated hydrocarbons, the structure which is more complicated and branched seems to be thermodynamically favourable; and moreover those structures which have a double bond at the inner part rather than outer position seem to be thermodynamically favourable. These general trends are very fortunate for us, for these types of structure have been found to give a superior quality of liquid fuel as far as octane values are concerned⁽²⁾.

We have so far presented some correlations of the structure with respect to the thermodynamical possibility; however, it is not necessary to take up here every one of them, because they are self-obvious if we examine the table. Hence we shall not mention it any further. Lastly we shall also indicate that Rossini's conclusion that the isomeric form is thermodynamically more stable than the normal form is amply supported by our calculations.

(2) *J. Inst. Petroleum Tech.*, April No. (1941); Yamamoto, *Petroleum Bulletin* (Japan), (1942) 327.

Table 1. Equations for Free Energies of Isomerization Reactions as a Function of Temperature and ΔF 's at Various Temperature.

Reactions	Free Energy Equations $\Delta F^\circ = A + BT$		ΔF° cal./mol.				
	A	B	0°	25°	100°	200°	300°
1-Butene=2- <i>cis</i> -Butene	— 1771	+ 1.8	— 1279	— 1234	— 1099	— 919	— 739
1-Butene=2- <i>trans</i> -Butene	— 2721	+ 2.4	— 2066	— 2006	— 1826	— 1586	— 1346
1-Butene=Isobutene	— 3588	+ 4.0	— 2496	— 2396	— 2096	— 1696	— 1296
2- <i>cis</i> -Butene=2- <i>trans</i> -Butene	— 950	+ 0.6	— 786	— 771	— 726	— 666	— 606
2- <i>cis</i> -Butene=Isobutene	— 1817	+ 2.2	— 1216	— 1161	— 996	— 776	— 556
2- <i>trans</i> -Butene=Isobutene	— 867	+ 1.6	— 430	— 390	— 270	— 110	+ 50
1-Pentene=2-Methyl-2-butene	— 5351	+ 5.8	— 3767	— 3622	— 3187	— 2607	— 2027
1-Pentene=3-Methyl-1-butene	— 1934	+ 4.0	— 842	— 742	— 442	— 42	+ 358
1-Pentene=2-Methyl-1-butene	— 3780	+ 4.0	— 2688	— 2588	— 2288	— 1888	— 1488
1-Pentene=2- <i>trans</i> -Pentene	— 2708	+ 2.4	— 2053	— 1993	— 1813	— 1573	— 1333
1-Pentene=2- <i>cis</i> -Pentene	— 1761	+ 1.8	— 1269	— 1224	— 1089	— 909	— 729
2-Methyl-2-butene=3-Methyl-1-butene	3417	— 1.8	+ 2925	+ 2880	+ 2745	+ 2565	+ 2385
2-Methyl-2-butene=2-Methyl-1-butene	1571	— 1.8	+ 1079	+ 1034	+ 899	+ 719	+ 539
2-Methyl-1-butene=3-Methyl-1-butene	1846	+ 0.0	+ 1846	+ 1846	+ 1846	+ 1846	+ 1846
2- <i>cis</i> -Pentene=2- <i>trans</i> -Pentene	— 947	+ 0.6	— 783	— 768	— 723	— 663	— 603
2-Methyl-2-butene=2- <i>trans</i> -Pentene	2643	— 3.4	+ 1714	+ 1629	+ 1374	+ 1034	+ 694
2-Methyl-2-butene=2- <i>cis</i> -Pentene	3590	— 4.0	+ 2498	+ 2398	+ 2098	+ 1698	+ 1298
3-Methyl-1-butene=2- <i>trans</i> -Pentene	— 774	— 1.6	— 1211	— 1251	— 1371	— 1531	— 1691
3-Methyl-1-butene=2- <i>cis</i> -Pentene	173	— 2.2	— 428	— 483	— 648	— 868	— 1088
2-Methyl-1-butene=2- <i>trans</i> -Pentene	1072	— 1.6	+ 635	+ 595	+ 475	+ 315	+ 155
2-Methyl-1-butene=2- <i>cis</i> -Pentene	2019	— 2.2	+ 1418	+ 1363	+ 1198	+ 978	+ 758
1-Hexene=2,3-Dimethyl-2-butene	— 6930	+ 8.2	— 4691	— 4486	— 3871	— 3051	— 2231
1-Hexene=3,3-Dimethyl-2-butene	— 4340	+ 11.1	— 1309	— 1031	— 199	+ 911	+ 2021
1-Hexene=4-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene	— 4340	+ 6.4	— 2592	— 2432	— 1952	— 1312	— 672
1-Hexene=2,3-Dimethyl-1-butene	— 6530	+ 8.0	— 4345	— 4145	— 3545	— 2745	— 1945
1-Hexene=2-Ethyl-1-butene							
2-Methyl-1-pentene	— 3440	+ 4.0	— 2348	— 2248	— 1948	— 1548	— 1148

Table 1.—(Continued)

Reactions	Free Energy Equations $\Delta F^\circ = A + BT$		ΔF° cal./mol.				
	A	B	0°	25°	100°	200°	300°
1-Hexene=4-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene	— 3340	+ 5.8	— 1756	— 1611	— 1176	— 596	— 16
1-Hexene=2-Methyl-2-pentene							
3-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene	— 5040	+ 5.8	— 3456	— 3311	— 2876	— 2296	— 1716
3-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene							
1-Hexene=3-Methyl-1-pentene							
4-Methyl-1-pentene	— 1740	+ 4.0	— 648	— 548	— 248	+ 152	+ 552
1-Hexene=3- <i>trans</i> -Hexene							
2- <i>trans</i> -Hexene	— 2540	+ 2.4	— 1885	— 1825	— 1645	— 1405	— 1165
1-Hexene=3- <i>cis</i> -Hexene							
2- <i>cis</i> -Hexene	— 1540	+ 1.8	— 1048	— 1003	— 868	— 688	— 508
2,3-Dimethyl-2-butene=3,3-Dimethyl-1-butene	2600	+ 2.9	+ 3392	+ 3465	+ 3682	+ 3972	+ 4262
2,3-Dimethyl-2-butene=4-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene	2600	— 1.8	+ 2108	+ 2063	+ 1928	+ 1748	+ 1568
2,3-Dimethyl-2-butene=2,3-Dimethyl-1-butene	1400	— 0.2	+ 1345	+ 1340	+ 1325	+ 1305	+ 1285
2,3-Dimethyl-2-butene=2-Ethyl-1-butene							
2-Methyl-1-pentene	3500	— 4.2	+ 2353	+ 2248	+ 1933	+ 1513	+ 1093
2,3-Dimethyl-2-butene=4-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene	3600	— 2.4	+ 2945	+ 2885	+ 2705	+ 2465	+ 2225
2,3-Dimethyl-2-butene=2-Methyl-2-pentene							
3-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene	1900	— 2.4	+ 1245	+ 1185	+ 1005	+ 765	+ 525
3-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene							
2,3-Dimethyl-2-butene=3-Methyl-1-pentene							
4-Methyl-1-pentene	5200	— 4.2	+ 4053	+ 3948	+ 3633	+ 3213	+ 2793
2,3-Dimethyl-2-butene=3- <i>trans</i> -Hexene							
2- <i>trans</i> -Hexene	4400	— 5.8	+ 2816	+ 2671	+ 2236	+ 1656	+ 1076
2,3-Dimethyl-2-butene=3- <i>cis</i> -Hexene							
2- <i>cis</i> -Hexene	5400	— 6.4	+ 3652	+ 3492	+ 3012	+ 2372	+ 1732
3,3-Dimethyl-1-butene=4-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene	0.0	— 4.7	— 1284	— 1401	— 1754	— 2224	— 2694
3,3-Dimethyl-1-butene=2,3-Dimethyl-1-butene	— 1200	— 3.1	— 2047	— 2124	— 2357	— 2667	— 2977

Table 1.—(Continued)

Reactions	Free Energy Equations $\Delta F^\circ = A + BT' \frac{1}{1000T^2}$		ΔF° cal./mol.				
	A	B	0°	25°	100°	200°	300°
3,3-Dimethyl-1-butene=2-Ethyl-1-butene							
2-Methyl-1-pentene	900	— 6.1	— 766	— 918	— 1376	— 1986	— 2596
3,3-Dimethyl-1-butene=4-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene	1000	— 5.3	— 447	— 580	— 977	— 1507	— 2037
3,3-Dimethyl-1-butene=2-Methyl-2-pentene							
3-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene	— 700	— 5.3	— 2147	— 2280	— 2677	— 3207	— 3737
3-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene							
3,3-Dimethyl-1-butene=3-Methyl-1-pentene							
4-Methyl-1-pentene	2600	— 6.1	+ 934	+ 782	+ 324	— 286	— 896
3,3-Dimethyl-1-butene=3- <i>trans</i> -Hexene							
2- <i>trans</i> -Hexene	1800	— 8.7	— 576	— 793	— 1446	— 2316	— 3186
3,3-Dimethyl-1-butene=3- <i>cis</i> -Hexene							
2- <i>cis</i> -Hexene	2800	— 9.3	+ 260	+ 28	— 670	— 1600	— 2530
4-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene=2,3-Dimethyl-1-butene	— 1200	+ 1.6	— 763	— 723	— 603	— 443	— 283
4-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene=2-Ethyl-1-butene							
2-Methyl-1-pentene	900	+ 2.6	+ 1610	+ 1675	+ 1870	+ 2130	+ 2390
4-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene=4-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene	1000	— 0.6	+ 836	+ 821	+ 776	+ 716	+ 656
4-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene=2-Methyl-2-pentene							
3-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene	— 700	— 0.6	— 864	— 879	— 924	— 984	— 1044
3-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene							
4-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene=3-Methyl-1-pentene							
4-Methyl-1-pentene	2600	— 2.6	+ 1890	+ 1825	+ 1630	+ 1370	+ 1110
4-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene=3- <i>trans</i> -Hexene							
2- <i>trans</i> -Hexene	1800	— 4.0	+ 708	+ 608	+ 308	— 92	— 492
4-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene=3- <i>cis</i> -Hexene							
2- <i>cis</i> -Hexene	2800	— 4.6	+ 1544	+ 1429	+ 1084	+ 624	+ 164
2,3-Dimethyl-1-butene=2-Ethyl-1-butene							
2-Methyl-1-pentene	2100	— 4.0	+ 1008	+ 908	+ 608	+ 208	— 192

Table 1.—(Continued)

Reactions	Free Energy Equations $\Delta F^\circ = A + BT$		ΔF° cal./mol.				
	A	B	0°	25°	100°	200°	300°
2,3-Dimethyl-1-butene=4-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene	2200	— 2.2	+ 1599	+ 1544	+ 1379	+ 1159	+ 939
2,3-Dimethyl-1-butene=2-Methyl-2-pentene							
3-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene	560	— 2.2	— 101	— 156	— 321	— 541	— 761
3-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene							
2,3-Dimethyl-1-butene=3-Methyl-1-pentene							
4-Methyl-1-pentene	3800	— 4.0	+ 2708	+ 2608	+ 2308	+ 1908	+ 1508
2,3-Dimethyl-1-butene=3- <i>trans</i> -Hexene							
2- <i>trans</i> -Hexene	3000	— 5.6	+ 1471	+ 1331	+ 911	+ 351	— 209
2,3-Dimethyl-1-butene=3- <i>cis</i> -Hexene							
2- <i>cis</i> -Hexene	4000	— 6.2	+ 2307	+ 2152	+ 1687	+ 1067	+ 447
2-Ethyl-1-butene							
2-Methyl-1-pentene=4-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene	100	+ 1.8	+ 592	+ 637	+ 772	+ 952	+ 1132
2-Ethyl-1-butene 2-Methyl-2-pentene							
2-Methyl-1-pentene=3-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene	— 1600	+ 1.8	— 1108	— 1063	— 928	— 748	— 568
3-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene							
2-Ethyl-1-butene							
2-Methyl-1-pentene=3-Methyl-1-pentene	1700	+ 0.0	+ 1700	+ 1700	+ 1700	+ 1700	+ 1700
4-Methyl-1-pentene							
2-Ethyl-1-butene =3- <i>trans</i> -Hexene							
2-Methyl-1-pentene 2- <i>trans</i> -Hexene	900	— 1.6	+ 463	+ 423	+ 303	+ 143	— 17
2-Ethyl-1-butene =3- <i>cis</i> -Hexene							
2-Methyl-1-pentene 2- <i>cis</i> -Hexene	1900	— 2.2	+ 1299	+ 1244	+ 1079	+ 859	+ 639
4-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene=2-Methyl-2-pentene							
3-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene	— 1700	+ 0.0	— 1700	— 1700	— 1700	— 1700	— 1700
3-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene							
4-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene=3-Methyl-1-pentene							
4-Methyl-1-pentene	1600	— 2.0	+ 1054	+ 1004	+ 854	+ 654	+ 454

Table 1.—(Concluded)

Reactions	Free Energy Equations $\Delta F^\circ = A + BT$		ΔF° cal./mol.				
	A	B	0°	25°	100°	200°	300°
4-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene=3- <i>trans</i> -Hexene 2- <i>trans</i> -Hexene	800	-- 3.4	— 129	— 214	— 469	— 809	— 1149
4-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene=3- <i>cis</i> -Hexene 2- <i>cis</i> -Hexene	1800	— 4.0	+ 708	+ 608	+ 308	— 92	— 492
2-Methyl-2-pentene 3-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene 3-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene=3-Methyl-1-pentene 4-Methyl-1-pentene	3300	-- 1.8	+ 2808	+ 2763	+ 2628	+ 2448	+ 2268
2-Methyl-2-pentene 3-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene 3-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene=3- <i>trans</i> -Hexene 2- <i>trans</i> -Hexene	2500	— 3.4	+ 1571	+ 1486	+ 1231	+ 891	+ 551
2-Methyl-2-pentene 3-Methyl-2- <i>cis</i> -pentene 3-Methyl-2- <i>trans</i> -pentene=3- <i>cis</i> -hexene 2- <i>cis</i> -hexene	3500	— 4.0	+ 2408	+ 2308	+ 2008	+ 1608	+ 1208
3-Methyl-1-pentene 4-Methyl-1-pentene=3- <i>trans</i> -Hexene 2- <i>trans</i> -Hexene	— 800	— 1.6	— 1237	— 1277	— 1397	— 1557	— 1717
3-Methyl-1-pentene=3- <i>cis</i> -Hexene 4-Methyl-1-pentene=2- <i>cis</i> -Hexene	200	— 2.2	— 401	— 456	— 621	— 841	— 1061
3- <i>trans</i> -Hexene=3- <i>cis</i> -hexene 2- <i>trans</i> -Hexene=2- <i>cis</i> -Hexene	1000	— 0.6	+ 836	+ 821	+ 776	+ 716	+ 656
1-Octene=2,4,4-Trimethyl-1-pentene	— 8260	+15.1	— 4136	— 3759	— 2626	— 1116	+ 394
1-Octene=2,4,4-Trimethyl-2-pentene	— 9860	+16.9	— 5245	— 4822	— 3555	— 1865	— 175
2,4,4-Trimethyl-1-pentene=2,4,4-Trimethyl-2-pentene	— 1600	+ 1.8	— 1108	— 1063	— 928	— 748	— 568

Summary.

(1) For the discussion of the general trend of isomerization reactions of unsaturated hydrocarbons, the free energy equations as a function of temperature, convenient for practical calculations, are derived, based on some of the more recent data available.

(2) With the aid of these simple free energy equations, ΔF 's at 0°, 25°, 100°, 200° and 300°C. are computed and tabulated.

(3) Some correlations in connection with these thermodynamical calculations for isomerization reactions are presented.

(4) In general, isomerization reactions of hydrocarbons with a few exceptions are favoured thermodynamically at a lower temperature, as found in the case of saturated hydrocarbons.

(5) As we have already stated in the case of saturated hydrocarbons, isomerization reactions from those of simpler structure to the more complicated and branched are favoured thermodynamically, more or less, at a lower temperature.

(6) As in the case of saturated hydrocarbons, the conclusion given by Rossini that isomeric form is more stable than the normal form is also found to be reasonable, as far as our calculation indicates.

In conclusion, the present author expresses his hearty thanks to Dr. T. Marusawa, Former Director, and to Dr. S. Sato, Director of the Institute, for their interests and constant encouragement in carrying out this investigation and for the permission for this publication. Also the author takes this occasion to extend his thanks to Dr. R. Negishi who had been willing to participate in a discussion as the opportunity demanded in the preparation of this paper.

*The Central Laboratory,
South Manchuria Railway Company, Dairen.*

Studies on the Equilibrium between Dilute Solution and Solute Vapour. I. Measurement of the Condensation Coefficient (α) of Solute Vapour at the Liquid Surface of Solvents.

By Ituro UHARA.

(Received July 23, 1943.)

Part I. Experimental.

(1) *Introduction.* When a solute (S) is dissolved in a solvent (L), Henry's law, $C/p = \text{constant} \equiv K$, holds between the concentration of S in solution (C mol./l.) and the partial pressure of S (p mm. Hg) when the solution is dilute. Though K is an important constant which determines solubility (for small solubility, $\text{solubility} = Kp_0$, where p_0 is the vapour pressure of pure S) and the partial pressure, it is not deduced thermodynamically. In the kinetic derivation of K which will be stated later, the knowledge of the condensation coefficient (α) of S at the liquid surface of L, in other words, the fraction of dissolving S molecules which have collided with the surface must be obtained. It has been vaguely believed that, when gas or vapour is absorbed by liquid, the molecules colliding with the liquid surface are all dissolved because the dissolution of them is usually exothermic. Late Prof. S. Miyamoto⁽¹⁾, in his wide researches on the chemical absorption of gases (oxygen in sulphite solution etc.), considered that in colliding molecules, only those with more vertical velocity than a critical value can enter into liquid, instead of considering the effect of diffusion as usually believed. He obtained the value of order of 10^{-7} for α , but the gases which were used being of atomospheric pressure, perhaps the effect of diffusion cannot be neglected, and then the real value of α may be still higher.

(2) *Method of measurement of the condensation coefficient (α).* α can be determined by dividing the absorbed quantity of S which is analytically determined with the number of collisions of S molecules at the liquid surface, i.e. p (time of contact of S vapour and L) (area of interface) $/ \sqrt{2\pi MRT}$ (see § 5). Ordinary methods to measure the absorption velocity, however, give nothing but the diffusion velocity at the interface. To eliminate the effect of diffusion to obtain real value of α , p must be low and the liquid surface of the known area must be always kept fresh, and for this purpose the following simple method was devised, which proved to be considerably satisfactory (Fig. 1, 2).

(a) Source of low pressure vapour: to determine α of iodine, for example, three or four large bottles amounting 50–70 l. are connected, in which iodine was sublimed on the inner wall and the saturated solution of iodine in L is introduced. These bottles are filled with saturated

(1) S. Miyamoto, this Bulletin, (1927–1932).

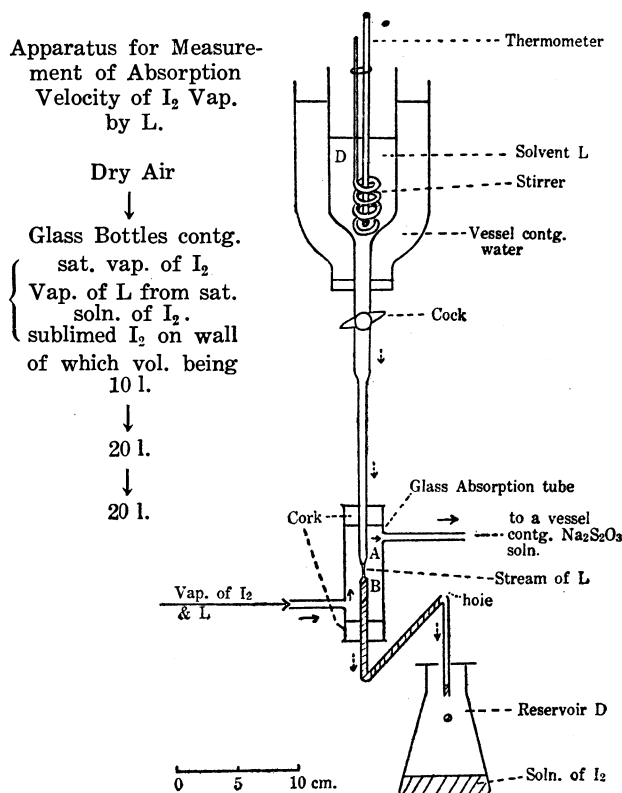


Fig. 1.

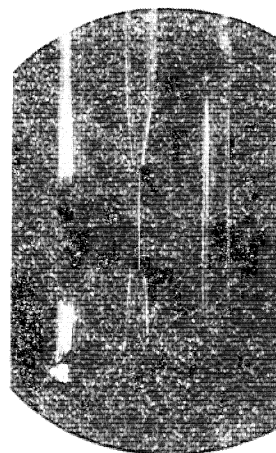


Fig. 2. Absorption tube and the stream.

vapours of iodine and L when kept in a room of almost constant T . In other cases, dilute aqueous solutions of the known vapour pressure were used. p mm.Hg used: $I_2 = 0.09-0.6$ $NH_3 = 0.8-1.0$ $HCl = 0.8-1.2$ acetone $= 0.4-0.5$ $CH_3OH = 0.8-1.0$ $C_2H_5OH = 1.5-1.8$ $C_6H_{11}OH = 4.8-5.3$.

(b) Procedure: vapour is sent at the rate of 1-2.5 l./min. and the velocity of gas flow in the absorption tube (Fig. 1, 2, diameter 2-3 cm.) is the order of 10 cm./sec. even when turbulence is neglected. On opening the cock, L in D streams down from the point (A) of thin glass tube (the out-side is paraffined when polar L is used.) and enters in B. Under the experimental conditions suitably selected, this stream between A and B (Fig. 2) is cylindrical and its surface area is calculable on photographic plate, and no bubble enters in B, liquid level being maintained at B (of which area is $1/10-1/7$ of that of the surface of the stream). Diameter of stream = 0.03-0.05 cm., length = 0.48-1.1 cm., quantity of L streaming = 0.15 c.c./sec. or more, velocity of streaming L = 1×10^2 cm./sec. or more, time of contact with vapour flowing in the counter direction = $0.5-0.8 \times 10^{-2}$ sec., time of streaming L = 2-5 min., usually 3 min.

(c) Method of analysis: as the solution collected in the reservoir is very dilute (under 10^{-6} mol. in about 30 c.c.) measured cases are limited.

Iodine: titrated with 1/300–1/1000 N sodium thiosulphate solution with micro-burette (calibrated thin glass tube). Iodine in non-polar L is titrated, starch as indicator, being shaken with concentrated potassium iodide solution. Iodine in the acid solution is titrated after extracting with carbon tetrachloride. In the case of polar L which hinders the iodine-starch reaction, the end point is determined from vanishing of yellow colour after shaking in a long test tube on adding iodide. (As for higher alcohols which are only partly miscible with water, ethanol is mixed to form homogeneous liquid.) Some L (toluene, heptane, decalin and amyl alcohol etc.) contain or yield minute quantity of substance which oxidizes iodide, hence the results of titration is entirely disturbed. This cannot be removed by ordinary methods of purification, but was removed completely by shaking with magnesium amalgam and distillation.

Hydrogen chloride: determined nephelometrically as silver chloride. When dissolved in benzene, it is determined after extraction with pure alkali⁽²⁾.

Ammonia: determined nephelometrically with a mixture of mercuric chloride, sodium chloride and lithium carbonate solution⁽³⁾.

Acetone: determined nephelometrically with mercuric cyanide complex solution⁽⁴⁾.

Methanol: oxidized with permanganate and the constant volume of the first distillate is collected and determined colorimetrically on adding Schiff's reagent.

Ethanol: after oxidation with chromic acid, treated analogously with methanol.

Butanol and amyl alcohol: determined with an interferometer of Rayleigh-type. As for lower alcohols, the changes of refractive index on dissolving are too minute.

(3) *Were real values of α obtained by this method?* Under the most unfavourable condition, it may be supposed, the surface of the stream may be occupied by same L molecules from A to B (Fig. 1, 2) and soon covered with mono-layer of S, which remains there in consequence of the small diffusion velocity in liquid and hinders further dissolution of vapour. The real conditions are as follows:

(a) As the most favourable case for establishment of circumstances stated above, the case of dissolution of iodine in 0.05 N aqueous solution of potassium iodide is taken, in which very high value of α 13.5×10^{-4} was obtained and the length of the stream was very long (1.1 cm.). The time of contact with vapour between A and B is 0.64×10^{-2} sec., and the total area of the stream exposed to vapour is 3.03×10^3 sq. cm. If iodine molecules (radius 2.23 Å) form closely packed mono-layer on this area, 3.00×10^{-6} mol. must exist, whereas iodine really dissolved was 5.15×10^{-7} mol., i.e. 17% of the mono-layer. In many cases, α is 1/2–1/10 of this case.

(b) In the Brownian motion, average squared displacement is expressed as $\bar{x}^2 = 2$ (diffusion coefficient) $\times$ (time). The values of $\sqrt{\bar{x}^2}$ for iodine in ethanol and carbon bisulphide are 2.2×10^{-4} and 3.8×10^{-4} cm. respectively in 1/400 sec., hence dissolved iodine may not be fixed at the surface.

(c) If iodine flows down into B in an adsorbed state at the liquid surface, the quantity of iodine measured is independent of the length(h) of the stream, consequently observed α must be reversely proportional to h , but as a matter of fact α is found to be independent of h . Furthermore, the time of adsorption is

(2) Lamb, Carleton and Meldrum, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**(1920), 251.

(3) Grave, *ibid.* **37**(1915), 1171.

(4) Marriott, *J. Biochem.* **16**(1913), 289.

expressed approximately by $e^{\frac{Q}{RT}}/\nu$, (Q =heat of adsorption, ν =frequency of molecular vibration at the surface) and if Q is assumed 6 kcal./mol. at common T , it is about 10^{-8} sec., accordingly S at the surface soon re-evaporates or dissolves, and the quantity which flows into B in an intermediate state is indeed negligible. As about 1000–4000 iodine molecules impacts with the surface of $(10 \text{ \AA})^2$ width while the liquid passes between A and B in ca. 5×10^{-3} sec., (in which usually one or two molecules are dissolved) it is easily seen that the adsorption isotherm is attained very fast, and that θ in Langmuir's adsorption isotherm is under 0.01, indicating the existence of almost clear liquid surface free from S with the facts stated in (a) and (b). Another evidence is that, if iodine flows down into B in an adsorbed state at the surface, α for alkali or potassium iodine solution must be smaller than that for water, because ions do not exist at the surface and reduce α , (§ 10) whereas the facts are entirely opposite.

(d) As the flow velocity of vapour becomes lower, the diffusion velocity of S in the air near the liquid surface is less than the dissolution velocity, resulting in the decrease of α value. In our experimental condition, however, the flow velocity of vapour is far larger and the obtained value is independent of it, showing non-existence of the effect due to the diffusion in the air⁽⁵⁾.

(e) According to the Fresnel's law of reflection, if the transition between air and the medium of refractive index n is absolutely abrupt, the light is completely plane-polarized, when the angle of incidence is $\tan^{-1} n$. But if the transition is gradual, the light is elliptically polarized. As for the surface of water and various liquids, practically no or only slight ellipticity exists, showing that the transition layer is about one molecule thick, and that the interface of liquid and gas is quite sharp⁽⁶⁾. This is also concluded from the studies of surface film. In these experiments, the adsorption layer of air molecules at the surface is not found, though it is easily detectable if it really exists. That the difference of surface tension (σ) of water in vacuum and in the air is only barely observable shows the fact that the quantity of air molecules at the surface is far less than mono-layer.

(f) There is no reliable evidence for the time change of σ of the newly formed surface of a pure liquid, and considering from the frequency of molecular motion in the liquid, it is estimated that the state of surface used in our measurements (1/500–1/100 sec. old) is the same as the normal one (for the case of solution, see § 10 and 12).

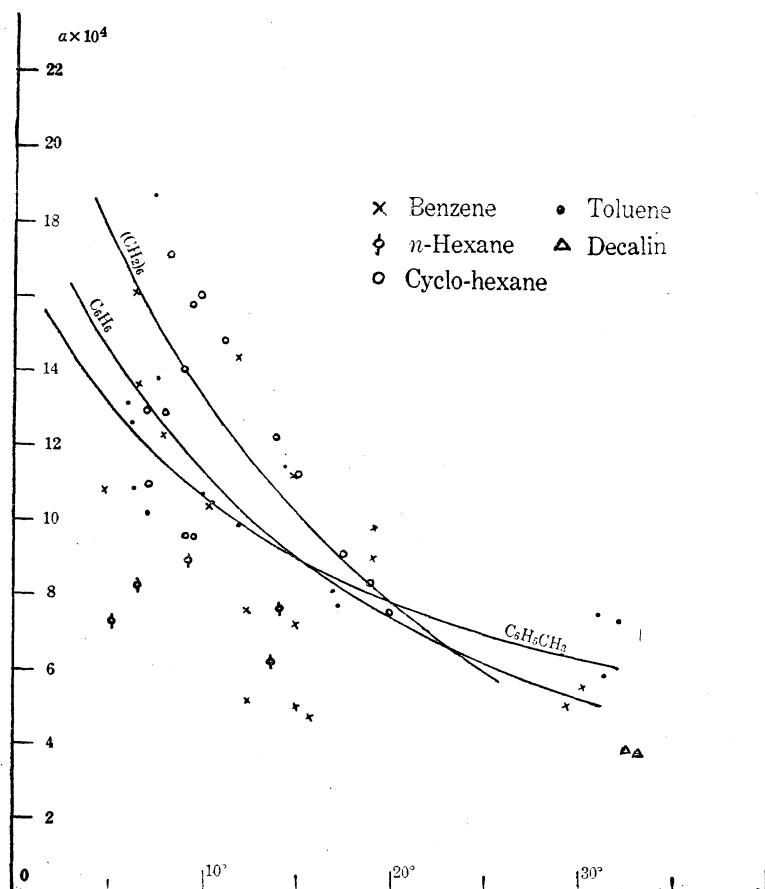
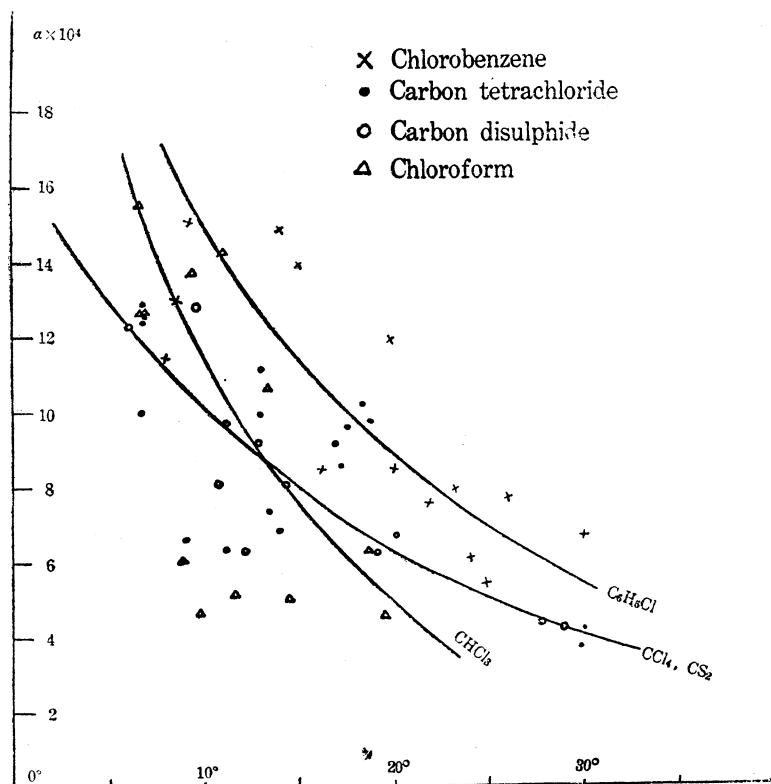
It may be concluded from the facts stated above that we obtained nearly real values of α free from the effects of diffusion of S in L and air, and from the effects of the adsorption layer of S and air at the liquid surface.⁽⁷⁾

(4) Results of measurements of α of some solutes (S) on various solvents (L).

(5) For iodine vapour in the air, $\sqrt{x^2}$ =ca. 2×10^{-3} cm. in 1/400 sec. and mean free path=ca. 10^{-5} cm. The diffusion layer between reacting solid and liquid is ca. 10^{-3} cm. thick, and that between the stream of liquid and flowing gas may be far less than this.

(6) Rayleigh, *Phil. Mag.* **33**(1892), 1; Raman and Randas, *ibid.* **3**(1927), 220.

(7) As for the comparison with ordinary methods of gas absorption, see § 13.

Fig. 3. α of iodine on non-polar solvents.

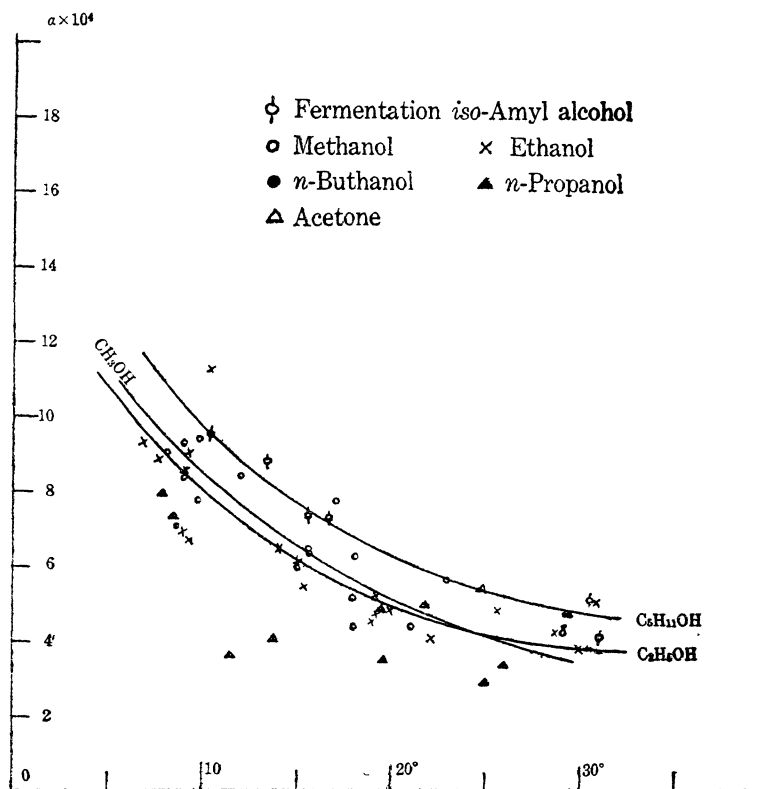
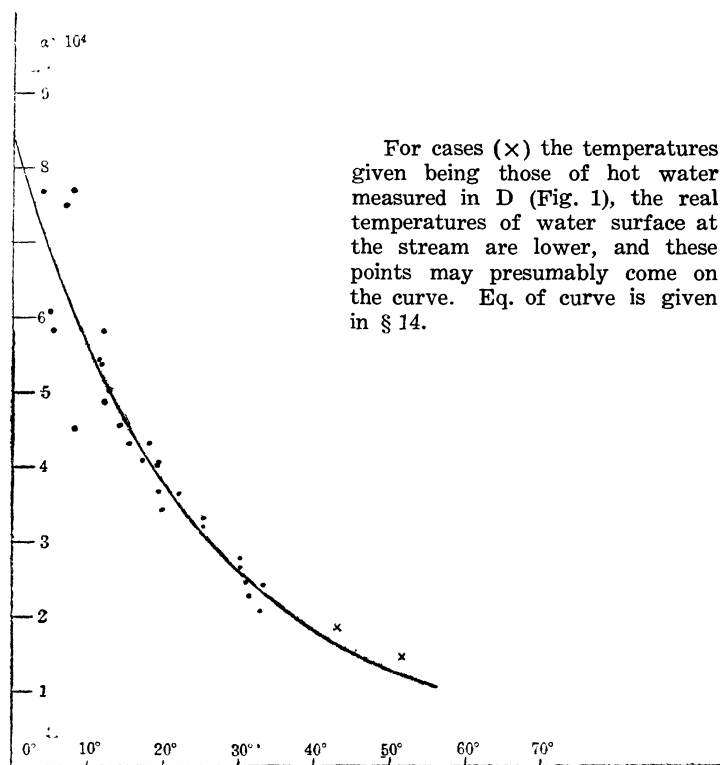
Fig. 5. α of iodine on alcohols.Fig. 6. α of iodine on water.

Table 1. $S = I_2$. (Obtained from Fig. 3-6. For α on aqueous solution, see § 10, 11, 12, 13 and Fig. 8.)

L	$\alpha \times 10^4$						
	5°	10°	15°	20°	25°	29°	30°
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	—	7.2	—	—	—	—	—
$(\text{CH}_2)_6$	—	13.2	10.1	7.8	6	—	—
C_6H_6	—	11.2	8.9	7.3	6.1	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	—	10.6	8.9	7.7	6.8	—	—
Decalin	—	—	—	—	—	—	3.8 (32.7°)
CCl_4	—	10.2	7.9	6.2	5.0	—	—
CHCl_3	—	11.4	7.5	4.9	2.8	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	—	15.0	11.3	8.8	6.9	—	—
CS_2	—	10.2	7.9	6.2	5.0	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	—	—	—	5	—	—	—
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	—	9.7	7.7	6.3	5.3	—	4.8
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	—	—	—	—	—	4.5	—
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	—	—	—	—	3.2	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	8.0	6.2	5.0	4.2	—	3.8
CH_3OH	—	8.5	6.6	5.2	4.1	—	—
H_2O	6.85	5.60	4.56	3.75	3.11	—	2.6
							1.8 (40°)

L	$S = \text{HCl}$					
	C_6H_6	Decalin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O	NaOH aq. (0.05 N)
t°	24.1	26.1	30	28.2	28.4	29
$\alpha \times 10^4$	0.10	0.32	0.20	2.45	1.89	1.67

L	$S = \text{NH}_3$				
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$		Decalin	H_2O	
t°	15.4	30.2	30.0	16	29
$\alpha \times 10^4$	0.56	0.24	0.37	46	41

L	$S = \text{Acetone}$			$S = \text{CH}_3\text{OH}$	$S = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	H_2O	H_2O	H_2O
t°	27.0	27.0	26.6	15.0	15.5
$\alpha \times 10^4$	5.2	3.3	4.2	6.3	5.9

L	$S = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$		$S = \text{fermentation } iso\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$		
	Decalin	H_2O	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	H_2O
t°	31.2	30	31.3	32.0	30.0
$\alpha \times 10^4$	2.2	4.5	4.3	8.5	4.7

Part II. Theory of Equilibrium between Dilute Solution and Vapour of Solute.

(5) *Most simple Case (i).* In the equilibrium of S vapour and its dilute solution, the dissolution velocity = a (the number of S molecules impacting with the liquid surface) = $\frac{ap}{\sqrt{2\pi MRT}}$ mol./sq.cm./sec. The evaporation of S from the solution is treated gas-kinetically, as S in a dilute solution behaves like gas molecules as known from the studies on the Brownian motion and the dilute solution (discussed later). The number of S molecules with a component of velocity normal to the surface between u and $u + du$ is,

$$n_0 \sqrt{\frac{M'}{2\pi RT}} \exp(-M'u^2/2RT) du/\text{c.c.},$$

where n_0 = the number of S molecules/c.c. = $CN_A/10^3$ and M' = molecular weight of kinetic unit containing S, e.g. that of solvate. In (i) we consider the case in which the concentration near the surface is equal to that of bulk solution. The number of molecules of this range of speed arriving at the surface upwards is,

$$n_0 \sqrt{\frac{M'}{2\pi RT}} u \exp(-M'u^2/2RT) du/\text{sq.cm./sec.}$$

When the heat of dissolution of gaseous S in L or the heat of evaporation from the dilute solution (W) is put as follows: W kcal./mol. = $\frac{1}{2} M'u_0^2$, molecules having larger normal velocity than u_0 can evaporate, hence the evaporation velocity is,

$$\begin{aligned} & \beta_1 n_0 \sqrt{\frac{M'}{2\pi RT}} \int_{u_0}^{\infty} u \exp\left(-\frac{M'u^2}{2RT}\right) du \\ &= \beta_1 n_0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M'}} \exp\left(\frac{-W}{RT}\right) = \frac{\beta_1 C}{10^3} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M'}} \exp\left(\frac{-W}{RT}\right) \text{mol./sq.cm./sec.} \end{aligned}$$

(β_1 is the probability of evaporation of S molecule colliding with the surface with sufficient energy for evaporation.) By equating two velocities, we obtain,

$$\frac{ap}{\sqrt{2\pi MRT}} = \frac{\beta_1 C}{10^3} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M'}} e^{-W/RT} \quad (1')$$

and Henry's constant

$$\left. \begin{aligned} K &= (C/p)_{C \rightarrow 0} \text{ mol./l. mm. Hg} = \frac{10^3}{RT} \frac{a}{\beta_1} \sqrt{\frac{M'}{M}} e^{W/RT}, \\ R &= 6.24 \times 10^4 \text{ c.c. mm. Hg/degree} \\ \text{Ostwald's absorption coefficient } \gamma &= C/C_g = \frac{a}{\beta_1} \sqrt{\frac{M'}{M}} e^{W/RT} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

If a solvate is not formed, $M' = M$ in (1).

K in Table 1. is calculated from solubility data by the Margules's formula, $p_0 = \chi$ (p of liquid iodine) $\exp \{b(1-\chi)^2\}$, in which p_0 is the sublimation pressure of iodine and χ is the solubility expressed in mol. fraction (a little different from solubility/ p_0).

As for a concentrated solution, especially when S is surface active, α is different from that for pure L, accordingly K calculated from solubility in good solvents may give rise to some errors in further discussion, the order of which can be estimated from data given in § 10 and 12.

Table 2. Results of Calculation by Formula (1). (at 25°)

Solvent L	Solute = I ₂					
	Heat of solution of [I ₂] kcal./mol.	W kcal. mol.	K mol./l. mm.Hg	Solubility mol./l.	$\alpha \times 10^4$	β_1
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	-6.77	+ 8.13	0.152	4.99×10^{-2}	ca. 5	0.18
Cyclohexane	-6.6*	8.3	0.262	8.45×10^{-2}	5.9	0.15
C ₆ H ₆	-4.68	10.22	1.48	0.476	6.1	0.69
C ₆ H ₅ CH ₃	-5.62*	9.28	1.56	0.593	6.8	0.15
Decaline	-5.60*	9.30	0.319	0.109	5	0.56
CHCl ₃	-5.49	9.41	0.550	0.178	2.8	0.22
CCl ₄	-5.78	9.12	0.355	0.117	5.0	0.37
C ₆ H ₅ Cl	-5.72*	9.18	0.862	0.320	6.9	0.23
CS ₂	-5.24-4.8	9.66-10.1	2.62	0.814	5.0	0.12-0.26

* means 0.30

Solvent L	Solute = Acetone				
	Heat of mixing when solution is very dilute. (kcal/mol. acetone)	W	K	$\alpha \times 10^4$	β_1
C ₆ H ₆	-0.30	7.41	0.050	5.2 (27°)	0.15
C ₆ H ₅ CH ₃	ca. 0	7.7	0.0235	3.3 (27°)	0.33

Note: Values with asterisk were calculated from solubility data measured by the author.

Heat of sublimation of iodine at 25° = 14.9 kcal./mol.

(6) Case (ii) *Vibration in the solvate takes part in the evaporation of the solute.*

Table 3. S = I₂. (at 25°)

L	W	$\alpha \times 10^4$	Solubility mol./l.	K mol./l. mm.	β_1	β_2
C ₂ H ₅ OH	13.18	4.2	0.795	1.70	65	0.45
CH ₃ OH	12.89	4.1	0.474	0.707	94	0.67
H ₂ O	9.57	3.1	1.32×10^{-3}	4.29×10^{-3}	42	0.51
KI ₃ aq.	13.2	4.8	—	—	220	0.76

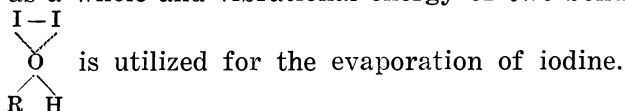
As $\beta_1 > 1$ means that more molecules evaporate than those striking the surface with sufficient energy for evaporation, it is apparently irrational. It cannot be attributed to the concentration increase due to the surface adsorption (discussed in § 7 and 8), as is obvious from the following surface tension (σ) measurements.

L	Concentration of iodine. mol./l.	σ dyne/cm.	σ of L	t°	$\frac{d\sigma}{dC}$ dyne/cm. mol./l.	
CH ₃ OH	0.50	23.44	22.58	25.6	+1.72	Dancaster ⁽⁸⁾
C ₂ H ₅ OH	0.80	22.50	21.21	29.0	+1.61	Author

Though the change of σ in water is not observed on account of low concentration, β_1 of the same order of magnitude in spite of large difference from alcohols in W and solubility suggest this anomaly to be due to some analogous mechanism rather than adsorption.

The formation of oxonium compounds of the type L.I₂ between iodine and L containing oxygen and giving brown colour on dissolving iodine is confirmed by the studies of the freezing-point of the mixtures of iodine and those L in inactive L, the effect of alcohol etc. on the solubility of iodine in non-polar L and of absorption of light etc.⁽⁹⁾ Though iodine does not form solid hydrate as chlorine or bromine, the aqueous solution gives absorption spectrum analogous to an alcoholic solution suggesting compound formation.

We consider that upward translational energy of solvate molecules as a whole and vibrational energy of two bonds between O and two I in



The number of molecules which come to the surface with sufficient energy for evaporation is as follows:

- (a) Those for which $\frac{1}{2}M'u^2 > \frac{1}{2}M'u_0^2$.

$$n_0 \sqrt{\frac{M'}{2\pi RT}} \int_{u_0}^{\infty} u \exp\left(-\frac{M'u^2}{2RT}\right) du = n_0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M'}} \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \quad (2a)$$

- (b) Those for which $\frac{1}{2}M'u^2 < \frac{1}{2}M'u_0^2$ and $\left(\frac{1}{2}M'u^2 + \text{either of two vibrational energies}\right) > \frac{1}{2}M'u_0^2$.

$$\begin{aligned} 2n_0 \int_0^{u_0} u \sqrt{\frac{M'}{2\pi RT}} \exp\left(-\frac{M'u^2}{2RT}\right) du \cdot \exp\left(-\frac{W - \frac{1}{2}M'u^2}{RT}\right) \\ = 2n_0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M'}} \cdot \frac{W}{RT} \exp\left(-\frac{W}{RT}\right). \end{aligned} \quad (2b)$$

(8) Dancaster, *J. Chem. Soc.*, **125** (1924), 2036.

(9) Gmelin, "Handbuch der anorganische Chemie", Jod. System-Nr. 8, p. 125.

- (c) Those for which $\left(\frac{1}{2}M'u^2 + \text{either of two vibrational energies}\right) < \frac{1}{2}M'u_0^2$
and $\left(\frac{1}{2}M'u^2 + \text{sum of two vibrational energies}\right) > \frac{1}{2}M'u_0^2$

$$n_0 \int_0^{u_0} \left\{ \sqrt{\frac{M'}{2\pi RT}} u \exp\left(-\frac{M'u^2}{2RT}\right) \int_0^{W-\frac{M'u^2}{2}} \frac{1}{RT} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) dE_1 \right. \\ \left. \times \exp\left(-\frac{W-E_1-M'u^2/2}{RT}\right) \right\} du = n_0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M'}} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{W}{RT}\right)^2 \exp\left(-\frac{W}{RT}\right). \quad (2c)$$

where E_1 is one vibrational energy.

When vibrational energy is used for evaporation, a factor 1/2 is multiplied as iodine can evaporate from $I_2 \cdot ROH$ only when iodine exists at the upside of ROH (or nearer to surface) in $I_2 \cdot ROH$ molecule.

Then, evaporation velocity = $\beta_2 \left\{ (2a) + \frac{(2b)}{2} + \frac{(2c)}{2} \right\} = \beta_2 n_0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M'}} e^{-W/RT}$
 $\times \left\{ 1 + \frac{W}{RT} + \frac{1}{4} \left(\frac{W}{RT}\right)^2 \right\} = \frac{\beta_2 C}{10^3} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M'}} e^{-W/RT} \left(1 + \frac{W}{2RT}\right)^2.$

$$\therefore \left. \begin{aligned} K &= \frac{10^3}{RT} \frac{\alpha}{\beta_2} \sqrt{\frac{M'}{M}} e^{W/RT} \left(1 + \frac{W}{2RT}\right)^2 \\ \gamma &= \frac{\alpha}{\beta_2} \sqrt{\frac{M'}{M}} e^{W/RT} \left(1 + \frac{W}{2RT}\right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Plausible values of β_2 which has an analogous meaning as β_1 are obtained by (2) as shown in Table 3.

In the case of the aqueous solution of KI_3 , any two iodine atoms can evaporate as an iodine molecule, hence the evaporation in which vibrational energy in I_3 takes part must be twice faster than the above-mentioned cases, i.e. $\beta_2 \{ (2a) + (2b) + (2c) \}$, accordingly solubility formula is a little different from (2) (see § 11).

Other Explanations of Abnormally High Values of β_1 . (a) In the solubility formula, $\gamma = \exp(\Delta S/R) \exp(W/RT)$, the entropy increase on the evaporation of iodine is 11–14 E.U. for normal L, whereas 23.6, 24.4 and 23.4 E.U. for ethanol, methanol and water respectively, indicating remarkably limited numbers of configurations in these L probably due to strong interaction. If the method of absolute reaction rate is applied, the evaporation velocity = $n_0 \frac{kT}{h} \exp(\Delta S^*/R) \exp(-W^*/RT)$, (quantities with * are those for transition state, taking the solution as standard), in which ΔS^* may be abnormally large analogous with ΔS for an alcoholic and aqueous solution of iodine, giving rise to large evaporation velocity corresponding to higher values of β_1 in (1).

(b) When we assume equilibrium, $L + I_2 \rightleftharpoons L \cdot I_2$, in these solutions and assume that the heat of evaporation of free iodine is less than the

average value (W), i.e. ($W - \Delta W$), the increase of evaporation velocity or β_1 is expected. As the heat of combination of iodine and various organic compounds containing oxygen in carbon tetrachloride, 3–4 kcal./mol. are obtained from the temperature dependence of equilibrium constant⁽¹⁰⁾, but the energy difference of combined iodine and free iodine in alcohols may be less than these values. The maximum value of β_1 obtained from various ratios of free iodine is 5 when $\Delta W = 3$. Compared with values in Table 3., this mechanism seems to be unable to cover the whole phenomena, though it may be effective to some extent especially when S exists in two states of large energy difference.

(c) The probability that the reaction, $I_2 + H_2O = H^+ + I^- + HIO$, gives rise to the increase of α , accordingly that of calculated value of β_1 is denied by observations that an acid in water has no more effect on α of iodine than is expected from its ionic action.

(7) Case (iii) *Surface adsorption takes place and the heat of evaporation is not changed.* Surface concentration of surface active substances (especially in aqueous solution) is higher than that of bulk solution.

If the excess amount, $\frac{C}{RT} \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right)_T$ mol./sq.cm. is contained homogeneously in a layer δ cm. thick, the surface concentration is $C + \frac{C}{RT} \frac{10^3}{\delta} \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right)_T$ mol./l. In a dilute solution, $d\sigma/dc$ is constant and considering adsorption layer monomolecular as were often ascertained surface-chemically, δ is calculated approximately as $\delta = \{M / (\text{density of } S) N_A\}^{\frac{1}{3}}$. Though it is reported sometimes that the adsorption is several times larger than is given by the Gibbs's formula, δ is also thicker than the monolayer in these cases, and concentration is not very different from what is given above. Errors due to approximation is negligible compared with that of exponential term in (3). If an adsorbed molecule has equal heat of evaporation and evaporates in the same manner as that in the solution, the rate of evaporation =

$$\frac{\beta_3 C}{10^3} \left\{ 1 + \frac{10^3}{RT\delta} \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right)_T \right\} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M'}} e^{-W/RT} = \frac{\alpha p}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

$$\therefore K = \frac{C}{p} = \frac{10^3 \alpha}{RT\beta_3} \sqrt{\frac{M'}{M}} e^{W/RT} \left\{ 1 + \frac{10^3}{RT\delta} \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right)_T \right\},$$

(Henry's law holds also in this case.)

$$\gamma = \frac{C}{C_g} = \frac{\alpha}{\beta_3} \sqrt{\frac{M'}{M}} e^{W/RT} \left\{ 1 + \frac{10^3}{RT\delta} \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right)_T \right\}$$

(3)

(10) Gróh, Z. anorg. Chem., 162(1927), 287.

Table 4. L = H₂O. (at 25°)

S	Acetone	HCl; formally applied to H ₃ O ⁺ + Cl. As a matter of fact, HCl takes part.
δ cm.	4.95×10^{-8}	3.71×10^{-8}
$-\frac{d\sigma}{dC} \frac{\text{dyne/cm.}}{\text{mol. l.}}$	60.3	1.56
$\frac{\text{Conc. at surf.}}{\text{Conc. in soln.}}$	50.1	2.70
W kcal./mol.	10.09	17.3
K mol./l./mm. Hg	0.047	2.1×10^4
$\alpha \times 10^4$	4.2	1.9
$\beta_1^{(11)}$	16.6	2.2
β_3	0.34	0.8

(8) Case (iv). Various factors act simultaneously. (a) The case of solvate formation and comparatively weak adsorption. In the case of ammonia in water, the evaporation velocity is expressed analogously as in the cases of iodine in alcohols in § 6, though the number of bonds used for evaporation is assumed one in NH₃·H₂O. Adsorption is also taken into account, in which the sum of δ of ammonia and water (δ_H) is assumed as the value of δ .

$$\begin{aligned} \text{Evaporation velocity} &= \beta_a n_0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M'}} e^{-W/RT} \left(1 + \frac{W}{2RT}\right) \\ &\quad \times \left\{1 + \frac{10^3}{RT(\delta + \delta_H)} \left(-\frac{d\sigma}{dC}\right)_T\right\} \\ K &= \frac{10^3 a}{RT \beta_a} \sqrt{\frac{M'}{M}} e^{W/RT} \left(1 + \frac{W}{2RT}\right) \left\{1 + \frac{10^3}{RT(\delta + \delta_H)} \left(-\frac{d\sigma}{dC}\right)_T\right\} \quad (4a) \end{aligned}$$

Table 5. L = H₂O. (at 25°)

S	NH ₃	CH ₃ OH	
$(\delta + \delta_H)$ A	5.61	6.68	
$-d\sigma/dC$	3.0	9.27	
<u>Surface. conc.</u>			
Bulk conc.	2.84	6.60	
W kcal./mol.	8.43	11.24	
K	0.0724	0.302	
$\alpha \times 10^4$	46	6.3 (15°)	
β_1	7.32	Assuming di-	mono-hydrate
β_3^*	2.58	29.7	24.2
β_a	0.32	4.54	3.59
		0.43	0.34

* Only the effect of adsorption is considered.

(11) Calculated by (1) neglecting surface adsorption.

(b) The case where a solvate is formed and the heat of evaporation is diminished by strong adsorption.

Table 6. $L = H_2O$. (at 25°)

S	CH_3OH	C_2H_5OH	$n-C_4H_9OH$	Fermentation $i-C_5H_{11}OH$	$n-C_8H_{19}OH$	
δA	4.06	4.59	5.34	5.64	6.61	
$-d\sigma/dC$	9.27	28.7	250	800	2.39×10^4	
Surf. conc.	10.2	26.2 ⁽¹²⁾	190	573	1.46×10^4	
Bulk conc.						
W kcal./mol.	11.24	12.88	15.94	16.7	23.6	
K	0.302	0.255	0.154	0.0936		
$\alpha \times 10^4$	6.3 (15°)	5.9 (15.5°)	4.5 (30°)	4.7 (30°)		
Assumed number of hydrated water						
	$\overbrace{2 \quad 1}$		$\overbrace{3 \quad 1}$			
					1	1
β_1 in (1)	29.7	24.2	494	399	6.82×10^4	1.13×10^6
β_3 in (3)	2.91	2.37	18.8	15.2	359	1970
β_b in (4b)	0.145	0.119	0.828	0.670	12.9	67.5
θ in (4) which gives β_4 0.3			0.16	0.12	0.33	0.39
						0.52

In Table 6, β_1 calculated by formula (1) increases very rapidly with increasing C number (m) in alcohol, and exact linear relation holds between $\log \beta_1$ and m , by which β_1 of nonyl alcohol is obtained. Though adsorption is taken into consideration by formula (3), β_3 are still far larger than unity, especially for higher alcohols. The compound formation of lower alcohols with water is estimated from the volume or viscosity of a mixture and the heat of mixing etc. There may be two or three hydrogen bonds for one alcohol molecule and the position of surface-adsorbed alcohol molecule which contributes to the evaporation in a predominating degree may be as shown in Fig. 7, considering from surface potential⁽¹³⁾ and σ .

If upward vibration only is effective for evaporation of alcohol (§ 6) only one bond (1) can be used, but bond (2) and another analogous bond (3), if it exists, may have no effect on the evaporation velocity. As surface-adsorbed alcohol probably lies always at the upside in the solvate molecule (except lower ones) vibrational energy of bond (1) may be always used, accordingly $(1+W/RT)$ is taken instead of $(1+W/2RT)$ in the formula of evaporation velocity (4a).

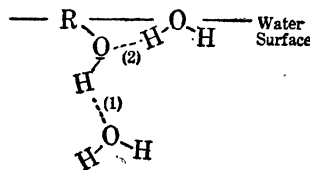


Fig. 7.

(12) It is known from σ determination that at the mol. fraction of alcohol about 0.25, nearly close-packed mono-layer is formed at the surface of an aqueous solution. (Schofield and Rideal, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **109**(1925), 61.)

(13) Frumkin, *Z. physik. Chem.*, **109**(1924), 34.

$$\therefore K = \frac{10^3 \alpha}{RT \beta_b} \sqrt{\frac{M'}{M}} e^{W/RT} \left(1 + \frac{W}{RT}\right) \left\{1 + \frac{10^3}{RT \delta} \left(-\frac{d\sigma}{dC}\right)_T\right\}$$

$$\gamma = \frac{\alpha}{\beta_b} \sqrt{\frac{M'}{M}} e^{WR/T} \left(1 + \frac{W}{RT}\right) \left\{1 + \frac{10^3}{RT \delta} \left(-\frac{d\sigma}{dC}\right)_T\right\} \quad (4b)$$

In the cases of lower alcohols, especially methanol, the molecule does not necessarily occupy the upper position in the solvate molecule, as the hydrophobic property of methyl radical is weak compared with higher alkyl. Methanol in water may probably be in an intermediate state of the two equilibriums expressed by (4a) and (4b).

For aqueous solutions of alcohols, β_b is more than normal value (under 1, or rather about 0.3) except for the lower alcohols, indicating that some factor besides adsorption and compound formation takes part in these phenomena. (If polymers or colloidal particles of higher alcohols exist in an aqueous solution β becomes still larger.)

Alkyl radical has little affinity to water, and consequently shows the tendency to be squeezed out from water (Langmuir's experiments). For slightly soluble aliphatic compound, the surface film is gaseous and the molecules move about separately and lie flat on the surface like rods, exposing the upper part in the air, the affinity of alkyl radical being satisfied by contact with water on one side only.⁽¹⁴⁾ Langmuir⁽¹⁵⁾ tried to calculate the heat of the solution by assuming that the interaction energy is determined mainly by short range force, and the arrangement of L molecules around one part of S molecule does not affect the other parts (this is more likely to be satisfied when L molecule is small compared with S molecule). Butler⁽¹⁶⁾ applied this to the calculation of W of organic compounds in water with success, assuming pseudo-crystalline tetrahedral arrangement of water. According to his results for alcohols, $C_mH_{2m+1}OH$, W of alkyl radical is $(2m+1) \times 0.77$, and that of OH is 8.92 kcal./mol. When one side of alkyl of alcohol molecules adsorbed at the surface is exposed in the air, the heat of hydration (or evaporation) is somewhat diminished, i.e.

$W' = (1-\theta) \times 0.77 \times (2m+1) + 8.92$ kcal./mol., where θ shows the degree of exposure of alkyl radical. Accordingly, the equilibrium of the vapour and the solution is expressed as follows;

$$\beta_4 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M'}} \frac{C}{10^3} \left\{ e^{-W/RT} \left(1 + \frac{W}{RT}\right) + \frac{10^3}{RT \delta} \left(-\frac{d\sigma}{dC}\right)_T e^{-W'/RT} \left(1 + \frac{W'}{RT}\right) \right\}$$

$$\equiv \beta_4 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M'}} \frac{C}{10^3} \cdot Z = \frac{\alpha p}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

$$\therefore K = \frac{10^3 \alpha}{RT \beta_4} \sqrt{\frac{M'}{M}} \frac{1}{Z} \quad \gamma = \frac{\alpha}{\beta_4} \sqrt{\frac{M'}{M}} \frac{1}{Z} \quad (4)$$

(14) Adam, "The Physics and Chemistry of Surfaces," Oxford (1930), 65.

(15) Langmuir, *Colloid Symposium Monograph*, 3 (1925), 48.

(16) Butler, *Trans. Faraday Soc.*, 32 (1936), 233.

As the consequence of high concentration and diminution of the heat of evaporation, $W - W' = \theta \times 0.77 \times (2m+1)$, the influence of adsorbed molecules on the equilibrium is overwhelming. θ which makes β_4 0.3 is given in Table 6. and this shows an increase as the hydrophobic alkyl radical becomes larger.

Some Thermodynamical Consideration on Surface Adsorption.

Chemical potential of S in solution $= \mu_0 + RT \ln C$

that of S at the surface $= \mu'_0 + RT \ln C'$.

Taking the heat content of vapour as standard, we obtain in equilibrium,

$$-W - TS_0 + RT \ln C = -W' - TS'_0 + RT \ln C'.$$

$$RT \ln C'/C = \mu_0 - \mu'_0 = \text{adsorption potential} = T(S'_0 - S_0) - (W - W')$$

As alkyl radical itself has some affinity to water, the energy of an adsorbed molecule becomes higher than that when it is in solution as in the case (iv)b, $(W - W') > 0$, (in the case (iii), $W - W' = 0$). But the increase in entropy term due to the increase of freedom of alkyl radical accompanying the migration to the surface is more than this, and consequently surface adsorption takes place, $C' > C$. Strong adsorption, $C' \gg C$, means that $S'_0 \gg S_0$, which is realized only when one part of a molecule is exposed out of the liquid, then necessarily $W > W'$.

Summary.

(1) The condensation coefficient (α) of iodine and other easily analysable vapours at the surface of various solvents were measured by newly devised method. The orders of the magnitude of them are $10^{-3} \sim 10^{-5}$ at room temperature.

(2) A solubility formula including α was derived kinetically, in which the effects of surface adsorption and compound formation were taken into considerations, and an explanation of the mechanism of evaporation and dissolution was tried by comparing with solubility data.

The author expresses his hearty thanks to Prof. M. Katayama, Prof. J. Horiuti, Prof. K. Otiai, and Prof. Y. Ohta for their kind advices and encouragements, and to Miss Sō-Si-Taimai for her assistances, and to Taihoku Higher School where the main part of this experiment was worked.

July 19, 1943.

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

Studies on the Equilibrium between the Dilute Solution and Solute Vapour. II.⁽¹⁾

By Ituro UHARA.

(Received August 27, 1943.)

Part III. Factors Affecting the Condensation Coefficient (α) of Solute Vapour.

(9) *Relations between α and some physical properties of solvents (L).* No direct parallelism between α of iodine and some physical constants of L, surface tension σ , internal pressure, solubility, thermal conductivity (rapid vanishing of the heat of adsorption at the liquid surface was supposed to prevent re-evaporation of a solute molecule and to result in the increase of α) and the diffusion coefficient of iodine is not observed.

The potential difference measured by Frumkin^(*) for aqueous solutions (or the estimated values from his data) is given in Table 7 and 8. This is governed by the orientation of water or adsorbed molecules and the distribution of ions near the surface. α of iodine seems to be entirely independent of its sign and magnitude. Though α of methanol (dipole moment = 1.68×10^{-18} e.s.u.) is given below, the result of an analysis of a minute amount of it is not exact enough to decide whether the observed effects are true or not.

L	H ₂ O	MgSO ₄ 1 mol. aqueous solution	i-C ₄ H ₉ CO ₂ H 0.11 mol. aqueous solution
Surface potential difference (mv.)	—	+3	+300
(α at 15°C.) 10^4	6.2	7	8

(10) *Addition of electrolytes.*

Table 7. α of I₂ for Aqueous Solutions of Electrolytes.
(See Fig. 8.)

Electrolyte	MgSO ₄	KNO ₃		H ₂ SO ₄		
Conc. mol./l.	1	1		0.5	0.05	0.005
$t^\circ\text{C.}$	25	25	12	22	21.7	20
$\alpha/(\alpha \text{ for H}_2\text{O})$	0.58	0.92	1.0	0.60	0.80	0.94
Ratio of solubility of I ₂	0.47	0.872			1.01	
Surface potential in mv.	+3	—ca. 10		—7		
$\Delta\sigma$ dyne/cm.	+2.49	0.816		0.234		

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

* See (9) in the preceding paper, *loc. cit.*

Ions are repelled from the liquid surface by the image force or large interaction with water. According to S. OKA⁽²⁾, the distribution of ions near the surface of an aqueous solution (0.05 mol./l.) of 1-1 type electrolyte is as follows:

Distance from surface (A)	0	0.5	1	2	5	20
Conc./conc. of bulk solution	0.0	0.0	0.05	0.26	0.71	0.99

The layer of pure water at the surface of a salt solution is concluded to be 3.3–4.2 Å thick (monomolecular) from the increase of α .⁽³⁾ Therefore, mere collision of an iodine molecule with a surface does not lead to the chemical reaction with ions in the solution. As the negative adsorption of ions takes place very rapidly, the obtained α is that for normal surface. In the aqueous solution of electrolyte and non-electrolyte, due to the electric field around ions, the component of a higher dielectric constant (water) is pulled preferentially into the field and the one of a lower dielectric constant (non-electrolyte) is forced out.⁽⁴⁾ The same repulsion may act on S molecules at the surface, decreasing α . Ions with many charges have large effect at equal distance, but as they exist deep in the liquid, the influence on α is not simply predicted.

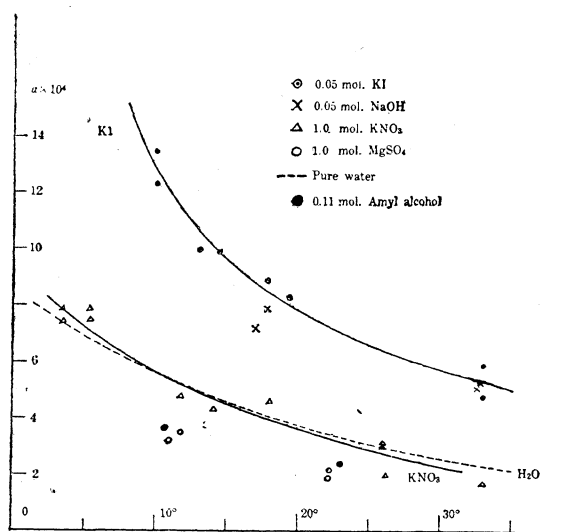


Fig. 8. α of Iodine on aqueous solution.

(11) *The case where chemical reaction takes place between the solute and the solvent.*

(2) *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan*, **14**(1932), 656.

(3) *Langmuir, J. Am. Chem. Soc.*, **39**(1917), 1897.

(4) Theory of salting-out effect by Debye, *Z. physik. Chem.*, **130**(1927), 56.

Table 8. α for Aqueous Solutions of Electrolytes Which React with S. S = I₂.

Electrolytes	NaCl ⁽⁵⁾	HCl			KI (Fig. 8)			NaOH ⁽⁶⁾		KOH
Conc. mol./l.	1	1	0.05	0.001	0.05			1	0.05	0.01
<i>t</i> °C.	20	17.2	18.2	18.2	25	15	10	20	20	16.3
$\alpha/(\alpha \text{ for H}_2\text{O})$	1.50	1.13	1.28	0.98	2.25	2.10	2.09	1.55	1.91	3.01
Ratio of solubility of I ₂	1.70	2.76	1.09	1.00	19.3					
Surface potential (mv.)	-1	-23			-2			+0	+	
	S = HCl				S = NH ₃					
L	H ₂ O	0.05 N NaOH aq.			H ₂ O	0.5 N HCl aq.				
<i>t</i> °C.	28.4	29			16	15				
$\alpha \times 10^4$	1.89	1.67			48	49.5 (by alkalimetry)				
$\alpha/(\alpha \text{ for H}_2\text{O})$		0.88				1.03				

3.11×10^{-4} , and this difference is attributed to the above-mentioned reaction (the repulsion effect is negligible owing to the low concentration). As about half of I^- is left uncombined in the mixture and can catch iodine molecules at the surface, we may assume that α equals 4.8×10^{-4} for this mixture. For the equilibrium of the vapour and the solution, we can write, assuming β_1 and W of iodine are the same as in pure water,

$$\alpha p 10^3/RT = (\beta_1 C \sqrt{M/M'} e^{-W/RT})_{I_2} + (\beta_1 C \sqrt{M/M'} e^{-W/RT})_{I_3^-}$$

$$8.0 \times 10^{-9} = 5.56 \times 10^{-9} + 1.12 \times 10^{-11} \quad \therefore \beta_1 \text{ of } I_3^- = 220,$$

$$\text{from } \beta_1 = \beta_2 \left\{ 1 + 2 \frac{W}{RT} + \frac{1}{2} \left(\frac{W}{RT} \right)^2 \right\}, \quad \beta_2 = 0.76. \quad (\text{See } \S 6.)$$

(12) *Influence of surface active substances.*

Table 9. α of I_2 for Aqueous Solutions of Surface Active Substances.

	C_2H_5OH		$C_8H_{17}OH$		<i>sec</i> - $C_8H_{17}OH$	$C_9H_{19}CO_2H$	$C_{17}H_{35}CO_2Na$
1/(mol.fraction)	3	500	500		10^4	$>10^5$	15000 (new solution)
$t^\circ C.$	33.3	23.3	23.0	10.7	22.1	33.0	24.0
α							
α for H_2O at $t^\circ C.$	1.39	1.07	0.72	0.67	0.45	0.73	0.25
α for pure org. subst.							
α on H_2O at $20^\circ C.$	1.19		1.7				
Surface potential (mv.)	+370		+250		+ca. 50	+70	-30

Rough parallelism is seen between $(\alpha \text{ for water})/\alpha$ and following quantity: (quantity at the surface) $\times$ (length of alkyl radical) $\propto \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right) \times$ (Conc.) $\times$ (the number of C in alkyl). That the mere existence of alkyl at the surface cannot be the cause of the decrease of α is apparent from higher α of pure hydrocarbons and higher alcohols or the aqueous solution of ethanol. A higher alcohol molecule at the water surface lies flat like a rod, with one side exposed in the air (§ 8). It may be supposed that iodine molecules colliding with the part are adsorbed less firmly than those colliding with smooth water surface, therefore such a diminution of effective area for dissolution results in the decrease of α . Considerable depression of α (not due to reducing impurities as were ascertained by the blank test) shows the existence of these solutes in a considerable amount at the surface in spite of the short time (under 0.01 sec.) that the liquid from the point of thin glass tube contacts with the vapour.

For *sec*-octyl alcohol solution, concentration=3 molecules in $(100 \text{ \AA})^3$. α is 45% of water, and then if assumed that about half of the surface of water is covered by these molecules (about $50 \text{ \AA}^2$ per molecule when it lies) 100 molecules per $(100 \text{ \AA})^2$ are necessary, which is the quantity contained in the solution of 3000 $\text{\AA}$ thick. As there is almost no concentration gradient in the solution, it is unable to bring this amount to the surface by diffusion in $1/200$ sec., and σ of newly formed surface of

the aqueous solution of surface active substances requires time 0.01–1.0 sec, sometimes over a few minutes till it shows a constant value, indicating the slowness of diffusion. According to the measurement of σ by the vibrating-jet method, the soap solution⁽⁷⁾ of the same concentration used in our experiments shows the same value as water (the surface is about 0.01 sec. old), while the static method gives a value which is only 47% of that of water. This discrepancy may be explained by the following assumption: S is concentrated near the glass wall then flows down as in Fig. 9(a), stream lines being kept undisturbed (as the liquid in direct contact with the wall does not move, this adsorption must be multi-molecular)⁽⁸⁾. The suspension of powdered glass in water increased its stability on adding minute quantity of amyl alcohol, presumably favouring the foregoing assumption. In the dynamical method of σ measurement, stream lines are disturbed and the stirring of a solution takes place. (Fig. 9 b, c).

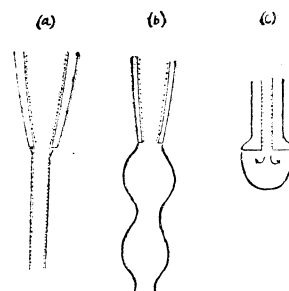


Fig. 9.

(13) *Relation between α and ordinary absorption velocity (V) of gas or vapour.* When acetone vapour of low pressure is sent on water surface stirred (170 r.p.m.) values $2.2\text{--}3.3 \times 10^{-5}$ are obtained as α , while real value is far larger, 4.4×10^{-4} . In ordinary absorption, S accumulates near the liquid surface owing to slow diffusion in liquid, and re-evaporation takes place in consequence of partial pressure determined by Henry's law, hence V increases remarkably with solubility, while α , being governed by conditions of the first step of dissolution, is of the same order of magnitude for one solute, no parallelism with solubility observed. Condensation coefficient (α') calculated from the results of some bubbling methods convenient to measure initial velocity (V_0) of absorption is compared with α by the author's method.

	V_0 $\frac{\text{c.c./sq. cm.}}{\text{min.}}$	α'	α
HCl into H ₂ O	54.30 ⁽⁹⁾	0.91×10^{-4} (22°C.)	1.89×10^{-4} (28.4°C.)
NH ₃ into H ₂ O	ca. 1800 ⁽¹⁰⁾	20×10^{-4}	48×10^{-4} (16°C.)

Though about half values of α are obtained in these cases due to large solubility and little re-evaporation, α' will be far less than α for less soluble gases, therefore α cannot be obtained by bubbling or stirring methods.

The effect of surface active impurity on absorption velocity of vapour. Here also, the difference between α and V is shown characteristically.

(7) Rayleigh, *Proc. Roy. Soc., A*, **47** (1890), 281.

(8) H. Akamatsu, *J. Chem. Soc. Japan*, **17** (1942), 141, 161, 260, showed the existence of multi-molecular adsorption of lower fatty acid in benzene at the glass surface.

(9) Becker, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16** (1924), 1223.

(10) Ledig and Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, **46** (1924), 650.

Table 10. Comparison between α and V on Aqueous Solution at Rest. $S = I_2$.

Impurity	Fat	$C_5H_{11}OH$	$sec-C_8H_{17}OH$	$C_{17}H_{35}CO_2Na$ (new solution)		
1/(mol. fraction)	monolayer	500	10^4	1.5×10^4	10^5	2×10^5
$\alpha/(\alpha \text{ for } H_2O)$	—	0.70	0.45	0.25		0.78
$V/(V \text{ for } H_2O)$	1.0	1.9	2.4		0.63	

It is quite natural that a fat layer has no effect on V , because the diffusion velocity of iodine accumulated in the liquid near the surface is rate-determining. In an aqueous solution of a higher alcohol, the surface concentration is far higher than that of bulk solution (§ 8), and as this portion of the solution shows larger solubility than water for iodine, diffusion becomes faster by larger concentration gradient towards the interior. Effects on α and V are entirely reversed due to the difference in mechanism. Soap in solution is ionic and does not increase solubility of iodine, and moreover the space for iodine may be greatly diminished owing to remarkable adsorption and large molecular dimension.

V measured under stirring or flowing liquid is intermediate between two extreme cases above-mentioned.

Riou⁽¹¹⁾ and others stated that the velocity of absorption of carbon dioxide by flowing sodium carbonate solution is increased by the addition of substances which depress σ , but this does not coincide with our results for soap solution. In general, it may be concluded as follows:

(a) When liquid surface is renewed very quickly and the pressure of S is low (seldom met in practice), V is determined by α . A large molecule of strong surface activity depresses V .

(b) In most usual cases in which diffusion velocity at the surface is rate-determining, addition of a substance which increases solubility of a solute (with more solubility for S than water and it is better if it is surface active) is effective to increase V , e.g. methanol dissolves four times of carbon dioxide than water and addition of 2% methanol in sodium carbonate aqueous solution can increase V of carbon dioxide by 20%. Viscosity has no direct relation with V .⁽¹¹⁾

The effect of surface active impurity on evaporation of the solute.

The evaporation velocity of iodine from aqueous solution is almost unaffected by addition of amyl alcohol, as the partial pressure of iodine is unchanged though its concentration is increased at the surface. To prevent evaporation of S , substances which can cover the surface without increasing solubility of S must be added.

(14) *The influence of T .* The existence of potential barrier at the interface of gas and liquid may be supposed from small values of α , which results in the increase of α with rising T , ($d\alpha/dT > 0$), and the same conclusion is also drawn out from a simple model of dissolution mechanism that the gap among liquid molecules at the surface is broadened with

(11) *Compt. rend.*, **174**(1922), 1017, 1463; **184**(1927), 325; **186**(1928), 1543, 1727; Killeffer, *J. Ind. Eng. Chem.*, **29**(1937), 1293.

rising T . As a matter of fact (§ 4), however, α decreases considerably with T , and $\log \alpha$ and $1/T$ are related linearly to data with comparatively high accuracy, hence

$$\alpha = D e^{+A/RT} \quad (14)$$

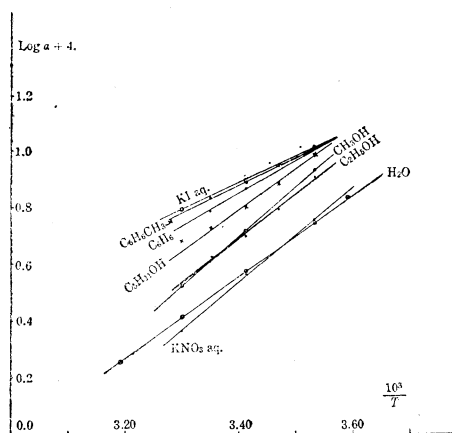


Fig. 10. The temperature dependence of α of iodine on various solvents.

Table 11. $S = I_2$. W = Heat of Solution of Vapour.

L	$A \frac{\text{kcal.}}{\text{mol.}}$	A/W	D
H_2O	6.54	0.68	4.86×10^{-9}
1N KNO_3 aq.	7.66	—	7.04×10^{-10}
0.05N KI aq.	4.31	—	4.68×10^{-7}
C_2H_5OH	7.11	0.54	2.48×10^{-9}
CH_3OH	8.02	0.62	5.26×10^{-10}
$C_5H_{11}OH$	6.61	—	7.36×10^{-9}
$C_6H_5CH_3$	4.48	0.48	3.68×10^{-7}

Summary.

- (1) Various factors affecting condensation coefficient of solute vapour on the liquid surface of solvents (chiefly α of I_2) were studied.
- (2) α has no parallelism with many physical quantities of solvents (surface tension, solubility etc.).
- (3) Effects of addition of electrolytes, surface active non-electrolytes, reactable substances were discussed.
- (4) α decreases with rising temperature.

(August, 1943.)

Laboratory of Physical Chemistry, Imperial
University of Hokkaido.

Studies on Nickel and Cobalt in Arsenopyrites. I. Estimation and Determination of Cobalt in Some Arsenopyrites.

By Nobuyuki TANAKA.

(Received November 9, 1943.)

The studies on cobalt in arsenopyrites have been tried by many of the mineralogists and geochemists. For example, in Doelter's handbook⁽¹⁾ we can find a number of the analytical results. However, owing to the lack of sensitivity in the methods, these investigators were not able to determine a minute quantity of cobalt, the minimum of cobalt determined being about 0.05% in almost all the cases. On the other hand recent investigations show that some of the arsenopyrites containing a fair amount of cobalt include crystals of other cobalt-rich minerals as small as possible to be found under microscope. Even those containing a smaller amount of cobalt sometimes include such cobalt-rich minerals.

However, there are pure arsenopyrites without inclusion of other minerals but with some amount of cobalt that replaces iron therein. To see if all of the arsenopyrites contain cobalt is the main purpose of the present investigation and obviously it would be attained by applying a most sensitive analytical method. Choosing and examining the nitroso-R-salt method, the author succeeded in estimating a minute quantity of cobalt. The result will be briefly reported in the present paper.

Preliminary Investigation on the Nitroso-R-salt Method.

Nitroso-R-salt was at first employed by H. S. van Klooster⁽²⁾ as the reagent for the detection of cobalt, and next by F. J. Stare and C. A. Elvehjem⁽³⁾ for the quantitative analysis of cobalt in animal nutrition. Afterwards the method by the latter investigators was modified by E. B. Kidson *et al.*⁽⁴⁾, and recently more improved by H. T. Macpherson and J. Stewart⁽⁵⁾. Annie M. M. Davidson and R. W. Mitchell⁽⁶⁾ also used the method similar to that of Macpherson and Stewart but independently of them.

This method depends on the development of red-coloured complex of nitroso-R-salt and cobalt, the intensity of the colour being proportional to the amount of cobalt present. The recent investigators used a Pulfrich photometer to measure the final colour and Kidson claims to have obtained

(1) C. Doelter and H. Leitmeier, "Handbuch der Mineralchemie", Dresden and Leipzig (1926).

(2) H. S. van Klooster, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**(1921), 746.

(3) F. J. Stare and C. A. Elvehjem, *J. Biol. Chem.*, **99**(1933), 473.

(4) E. B. Kidson, H. O. Askew and J. K. Dixon, *New Zealand J. Sci. Tech.*, **18**(1936), 601.

(5) H. T. Macpherson, and J. Stewart, *Biochem. J.*, **32**(1938), 763.

(6) Annie M. M. Davidson and R. L. Mitchell, *J. Soc. Chem. Ind.*, **59**(1940), 232.

reproducible results with as little as 0.0001 mg. cobalt by using a blue filter (S47) of the photometer. Macpherson and his collaborator, however, report that readings obtained by the blue filter depend on the quantity of iron present and therefore are of no value in estimating the cobalt in the solution not free from iron. Substituting the blue filter by a green one (S53), they obtained constant readings for a particular cobalt solution, no matter what quantity of iron present. The author tried again to use both of the filters and attained the same results as those of Macpherson.

However, as the amount of iron becomes greater, some interference due to iron appears even in the case when the green filter is employed. This interference was thoroughly investigated in the present study, because the present intention is to determine cobalt in arsenopyrites containing a great amount of iron. The interference due to manganese also was taken into consideration and thoroughly investigated, though Macpherson says that manganese did not interfere, even in very large amount.

Removal of iron with ether as described by Kidson *et al.* and by Davidson and Mitchell was carried out to retain the blue filter, since it gave considerably higher readings than the green. The writer found it unsatisfactory as did Macpherson, since iron was not removed completely even after several washings. By the precipitation with ammonium hydroxide in the presence of an excess of ammonium chloride and by the basic acetate method the separation of cobalt from iron was not satisfactory. At last the precipitation by means of zinc oxide⁽⁵⁾ was tried, by which Macpherson found a very satisfactory results. The method was examined using the cobalt solution containing various amounts of iron. The results will be described together in the following.

Reagents Required.

Hydrochloric acid: N/2 and sp. gr. 1.12 (7.3 N).

Nitric acid: 1.1.

Potassium hydroxide: 10% aqueous solution.

Sodium acetate (guaranteed).

Zinc oxide (guaranteed).

Nitroso-R-salt: 0.1% aqueous solution.

Phenolphthalein: 0.2% alcoholic solution.

Procedure. (a) Colour development. Taking the solution to be determined, treat it with 0.5 c.c. of hydrochloric acid (sp. gr. 1.12) and 6 drops of nitric acid (1:1). Make the solution up to 15 c.c., boil for a few minutes to oxidize any reducing substances, and then cool. Add first 2 c.c. of 0.1% solution of nitroso-R-salt, then 2 g. of sodium acetate, and heat the mixture to 70°C. Add 5 drops of phenolphthalein and then 10% potassium hydroxide drop by drop, until a pink colour develops. Now add 3 more drops of phenolphthalein and 0.5 N hydrochloric acid enough to destroy the pink colour. Boil for 120 seconds, then add 5 c.c. of nitric acid (1:1). Continue boiling for a further 120 seconds. Cool the solution under tap, make up to 50 c.c. in a volumetric flask, and filter the solution through a fine-grain paper.

(b) Photometric determination. Find the extinction coefficient by means of the Pulfrich photometer, using filter S53 and the 50 mm. cell, with distilled water in the compensating cell. The cobalt present is then found from the standard graph (Fig. 1), which is made by plotting the figures obtained using the cobalt standard solutions.

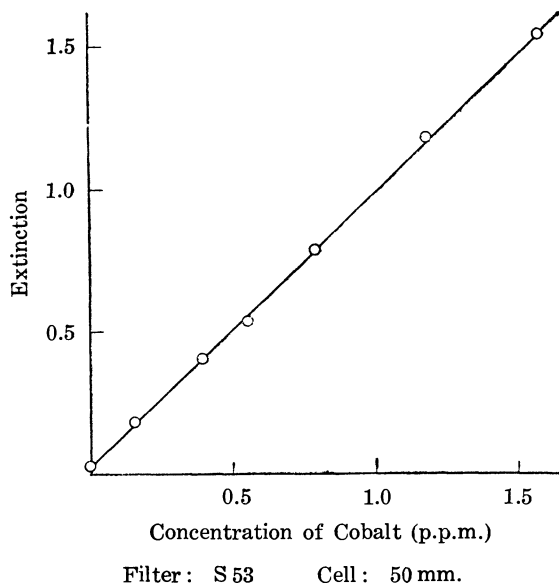


Fig. 1.

This standard solution was assured to contain neither iron nor nickel. The mean error for the determinations of cobalt standard solution did not exceed 2% as shown in Table 1.

Table 1.

Co present (p.p.m.)	Scale readings	Co found (p.p.m.)	Error (p.p.m.)
0.158	0.182	0.160	+0.002
0.158	0.182	0.160	+0.002
0.395	0.394	0.383	-0.012
0.395	0.405	0.395	0.000
0.553	0.535	0.531	-0.022
0.553	0.529	0.525	-0.028

Table 1.—(Continued)

Co present (p.p.m.)	Scale readings	Co found (p.p.m.)	Error (p.p.m.)
0.790	0.784	0.791	+0.001
0.790	0.784	0.791	+0.001
1.185	1.160	1.186	+0.001
1.185	1.173	1.201	+0.016
1.580	1.530	1.575	-0.005
1.580	1.520	1.564	-0.016

Interference of Iron Present and Use of Zinc Oxide. As described before, when a greater amount of iron is present in the solution to be determined some interference appears, which is shown clearly in the figures given in Table 2. The sample solution was prepared by combining the standard solutions of cobalt and iron, the latter of which also contains neither cobalt nor nickel as examined by an x-ray spectroscopy. Sometimes, especially when a large amount of iron was required to be

added into the solution, solid ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was substituted for the iron standard solution, after being assured to contain a negligible amount, if any, of cobalt.

As a result, the presence of iron did not give reproducible results, the variable readings being obtained even when the same amount of iron is present. When the same amount of cobalt is taken, in general, the greater the amount of iron, the smaller is the extinction coefficient. The reason would be in the following fact: During the neutralization with potassium hydroxide, a precipitate is formed due to the iron in the solution. This may interfere with the adjustment of the reaction and leave the unreacted cobalt after the precipitate has disappeared on addition of the concentrated nitric acid.

Therefore, it is obvious that iron must be removed if the sample contains a large amount of it. As described above, the best results were found in precipitation by means of zinc oxide with the procedure as shown in the following.

Table 2.

Co present (γ)	Fe added (mg.)	Co found	
		(γ)	(%)
39.5	4.55	37.7	95
39.5	9.10	40.5	102
39.5	17.2	35.0	89
39.5	22.75	38.5	97
39.5	34.4	35.7	90
39.5	45.5	39.1	99
39.5	68.8	28.7	73
39.5	103.2	24.8	63

Table 3.

Co present (γ)	Fe added (mg.)	Co found	
		(γ)	(%)
39.5	0	38.3	97.5
39.5	17.2	38.3	97.0
39.5	34.4	38.0	96.2
39.5	68.8	37.2	94.2
39.5	172.0	32.2	81.6
39.5	344.0	32.7	82.8

Prepare the solution by combining the standard solutions of cobalt and iron. Evaporate the contents almost to dryness, and take up the residue with 2 c.c. of hydrochloric acid (sp. gr. 1.12) and a little water. Make the volume of solution about 25 c.c., boil for 2 minutes and cool. Add a slight excess of an aqueous suspension of zinc oxide, boil for 1 minute and filter hot. Wash thoroughly with about 50 c.c. of hot water. Evaporate the filtrate and washings to about 15 c.c., add 0.5 c.c. of hydrochloric acid (sp. gr. 1.12) and 6 drops of nitric acid (1:1), boil for 2 minutes and proceed with the estimation of cobalt as directed above.

The results were shown in Table 3. From the figures in Table 3, it will be noted that the greater the amount of iron, the smaller is the cobalt content found. The relation is more clearly shown in Fig. 2. It may be dangerous to use this procedure as a most exact method for determining cobalt in the presence of a large amount of iron, because the deviation from the colour intensity developed in the solution free from iron is fairly large. Even the presence of 100 mg. of iron in the solution makes the colour intensity due to cobalt considerably smaller—about 92% cobalt of the original content.

For the purpose of estimating cobalt, however, the method, owing to its sensitivity, would have a possibility of being safely used. Moreover,

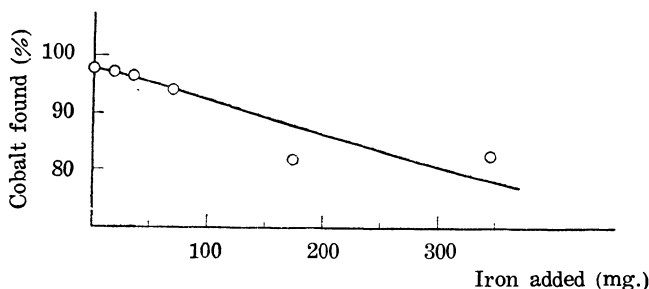


Fig. 2.

if the sample solution is adjusted as containing iron less than 50 mg. the error becomes smaller. The presence of 50 mg. iron makes the colour intensity of the final solution about 96% of that calculated from the cobalt present. The error would be admitted as trifling in the case when such a minute quantity is determined, nay, the method would be the most excellent for determining cobalt in the sample containing such an amount of iron.

Interference of Manganese Present. As described above, Macpherson says in his report that manganese did not interfere, even in a large amount. The author's first trial on the determination of cobalt in the presence of manganese showed that the cobalt content found is far less than that added. The somewhat systematic investigation, therefore, was carried out as follows. The sample solution was prepared by using the cobalt standard solution and manganese chloride ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), and the cobalt was determined in the way as directed above. The results are as given in Table 4. By addition of the nitroso-R-salt reagent and sodium

Table 4.

Co present (γ)	Mn added (mg.)	Co found	
		(γ)	(%)
39.5	25.9	33.1	84
39.5	25.9	36.2	92
39.5	42.8	31.8	81
39.5	42.8	32.2	82
39.5	58.7	18.0	46
39.5	68.9	17.7	45
39.5	86.5	21.5	54
39.5	86.5	28.1	71

Table 4.—(Continued)

Co present (γ)	Mn added (mg.)	Co found	
		(γ)	(%)
39.5	110.6	21.9	55
39.5	111.8	14.1	36
39.5	139.8	8.8	22
39.5	139.8	12.7	32
39.5	224.3	3.5	9
39.5	224.3	5.1	13
39.5	279.9	2.5	6
39.5	279.9	1.4	4

acetate, a green colour develops in the solution, which is perhaps due to a complex of manganese and the reagent. During the addition of potassium hydroxide, a white-coloured precipitate appears gradually, which is considered to be manganese hydroxide. The precipitation seems to begin when the solution shows somewhat greater pH than that shown when ferric hydroxide precipitates. The figures given in Table 4 were plotted as shown in Fig. 3, and these figures show the following facts.

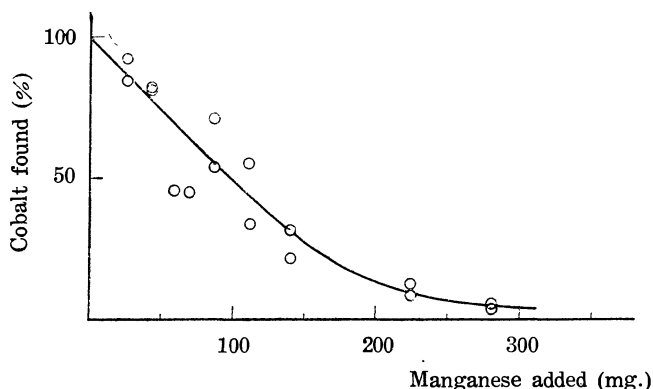


Fig. 3.

First, as the amount of manganese increases, the percentage of cobalt found decreases. Secondly, the method loses such a reproducibility as seen in the determination of cobalt only. The curve in Fig. 3 tells us the first fact clearly, and the second fact is evidently explained by the scattering of plotting points above and below the curve. At any rate, the interference due to manganese is far greater than that due to iron, and it is too great to be available for the determination.

It would be difficult to see why manganese interferes so much, because the theoretical treatment is almost impossible owing to insufficient knowledge of the reaction mechanism between cobalt and nitroso-R-salt. The following facts, however, give something suggestive to interpret the matter. Even if the addition of manganese is made after the reaction between cobalt and nitroso-R-salt, by treating with first potassium hydroxide and then hydrochloric acid, is over, it makes the content of cobalt found far less than that of cobalt added. Even manganese added after the boiling with nitric acid (1:1) interferes with the determination. From these facts, as summarized in Table 5, it is found that the interference of

Table 5.

Co present (γ)	Mn added (mg.)	Co found'		Note
		(γ)	(%)	
39.5	222.7	36.9	93	(1)
39.5	222.7	36.8	93	(2)
39.5	222.7	35.4	90	(3)

- (1) Manganese was added immediately after the solution had been made acidic with 0.5N hydrochloric acid.
- (2) Manganese was added after boiling without nitric acid for 120 seconds.
- (3) Manganese was added after boiling with nitric acid for 120 seconds.

manganese present is not only due to the co-precipitation by manganese hydroxide, but also to the reaction itself between manganese and nitroso-R-salt, though most of it depends on the former. The interpretation was supported also by the attempts described in the following.

With the intention of using the method in the presence of manganese, some attempts were made, one of which is to see whether the change of time of the final heating can recover the lost amount of cobalt. This was unsuccessful as shown in Table 6; either an increase or decrease of the time of the final heating did nothing to retain the determination

method. The second attempt is to see whether the interference of manganese can be eliminated by adding a large amount of the nitroso-R-salt reagent. As recognized by Stare and Elvehjem in the case of a large

Table 6.

Co present (r)	Mn added (mg.)	Time of boiling with 1:1 HNO ₃ (min.)	Co found	
			(r)	(%)
39.5	139.8	1	9.8	25
39.5	139.8	3	8.8	22
39.5	139.8	5	9.0	23
39.5	139.8	7	14.2	36
39.5	139.8	10	4.4	11

Table 7.

Co present (r)	Mn added (mg.)	Co found	
		(r)	(%)
39.5	70.9	39.0	99
39.5	137.2	33.8	86

amount of nickel present this alteration gave a fairly satisfactory result as shown in Table 7, though they said nothing of an influence of manganese present. Instead of 2 c.c. of nitroso-R-salt reagent 10 c.c. was added. A standard graph was made again, because the colour intensity due to the reagent only increases as much as five times. As represented in the first line of Table 7, the presence of 70.9 mg. of manganese gives almost no influence to the determination; 99.0% of the cobalt added was found, instead of about 63% in the case of using 2 c.c. of the reagent. As a result, the method can be employed in the presence of a fairly large amount of

manganese, although they accuracy in the determination, especially when the amount of cobalt is very minute, lessens to some extent.

Cobalt Content of Some Arsenopyrites.

Cobalt in arsenopyrites was determined; some of it by gravimetry and others by colorimetry. When the determination was made, the arsenic present in the samples caused the analysis to be a tedious one. There are usually two methods for separating arsenic; one is by precipitation with hydrogen sulphide and the other by distillation. In the present study, the latter method was taken up, because the former tends to give an incomplete separation of arsenic from the sample solution. In general, it is difficult to precipitate arsenic completely with hydrogen sulphide. The conditions for making the precipitation complete are found in a rapid passage of the hydrogen sulphide gas into the hot concentrated hydrochloric acid solution. Even under such conditions the complete removal of arsenic is apt to fail. The distillation method, on the other hand, is convenient for the present purpose. Arsenic is reduced to arsenous in the presence of reducing reagent, such as cuprous chloride, ferrous sulphate or hydrazine sulphate, and distilled off by heating with hydrochloric acid with the concentration of about more than 9 N. The greater the concentration of the acid, the better is the distillation result. Therefore the acid should be added in several portions during the distillation. In the case of the distillation for the purpose of determining arsenic, cuprous chloride or ferrous sulphate is commonly used as the reducing reagent. In the present case, however, of separating arsenic for the purpose of determining a small amount of cobalt, such reducing reagents containing heavy metals are not convenient. As the presence of a large quantity of heavy metals interferes doubtlessly with the determination, we must

avoid using such reagents. From this point of view, hydrazine sulphate was taken up, which leaves no heavy metals that interfere with the determination.

To separate cobalt from iron, the latter element must be oxidized. In the presence of hydrazine sulphate it is not easily done, so an excess of hydrazine sulphate must be removed. Even by heating with nitric acid, the reagent was decomposed with difficulty, and its complete removal was hardly attained. This procedure, therefore, had to be given up. The second attempt was to precipitate iron, cobalt and others with hydrogen sulphide in an ammoniacal solution, leaving hydrazine sulphate in the filtrate. By this method hydrazine sulphate was removed completely from the precipitate containing iron, cobalt and others, without any loss of them. The procedure will be described later.

Samples.

The samples taken up in this study are as follows:—

- (1) From the Hōrai mine, Yamanashi Prefecture.
- (2) From Syarindō, Nanzan-men, Keizan-gun, Korea. No. 1.
- (3) From Syarindō, Nanzan-men, Keizan-gun, Korea. No. 2.
- (4) From Syarindō, Nanzan-men, Keizan-gun, Korea. No. 2'.
- (5) From Tukahara, Hikoma-mura, Aso-gun, Totigi Prefecture.
- (6) From Tuyagawa, Ōtuhō-mura, Higasi-iwai-gun, Iwate Prefecture.
- (7) From the Taisi mine, Yahagi-mura, Kisen-gun, Iwate Prefecture.
- (8) From the Nagasima mine, Ōi, Yena-gun, Gifu Prefecture.
- (9) From Nakatugawa, Ōtaki-mura, Titibu-gun, Saitama Prefecture.
- (10) From Suzurisima-mura, Minami-koma-gun, Yamanashi Prefecture.

Determination Procedure. (1) For gravimetric method: Decompose the sample with nitric acid on a water-bath and then with the mixture of nitric and hydrochloric acids. Continue the heating till the sample is completely dissolved. Evaporate the solution up to dryness and expel the nitric acid by repeating several times the evaporation with hydrochloric acid. Treat the residue with a few c.c. of hydrochloric acid, transfer the solution into an Elrenmayer flask using about 15 c.c. washings of the same acid, and add 1 g. of hydrazine sulphate. The concentration of the acid in the solution should be more than 9 N. Then cover the flask with a funnel and boil the contents over a direct fire. Arsenic in the sample solution, reduced to arsenous, is distilled off. When the volume of contents decreases down to about 10 c.c., and 5 c.c. more of hydrochloric acid and continue the distillation. The procedure, distillation and addition of the acid, must be repeated five times to remove the arsenic completely. Dilute to about 30 c.c. and filter the insoluble residue and the excess of hydrazine sulphate. Adjust pH of the solution to be about 0.5 N, treat with hydrogen sulphide, and filter the precipitate, if any. Treat the filtrate with hydrogen sulphide, then make it ammoniacal. Then iron and cobalt precipitate, accompanying like elements. To make the precipitation complete, pass hydrogen sulphide again, filter and dissolve the precipitate with dilute hydrochloric acid. Expel the hydrogen sulphide, filter off sulphur and oxidize ferrous iron to ferric with nitric acid. To separate cobalt from iron, treat with ammonium hydroxide in the presence of a large amount of ammonium chloride.

Repeat this treatment three times, and combine all the filtrates and washings. Using the combined solution, determine the cobalt by the α -nitroso- β -naphthol method.

(2) For colorimetric method. The sample was treated in the same way as in the case of gravimetry—decomposed with nitric and hydrochloric acids, distilled with hydrochloric acid in the presence of hydrazine sulphate to remove arsenic, precipitated by hydrogen sulphide and dissolved with dilute hydrochloric acid. The solution obtained was made into a suitable volume, using a volumetric flask, and taking an aliquot of it the colorimetric determination was carried out by the nitroso-R-salt method. Zinc oxide method for separating cobalt from iron was omitted because the amount of iron was not so large. The procedure for the determination was, as described before, with 2 c.c. of nitroso-R-salt reagent.

Table 8.

Sample No.	Locality	Co	Ni
2	Syarindō No. 1	++	—
3	Syarindō No. 2	++	—
5	Tukuhara	+	—
6	Tuyagawa	—	—
7	The Taisi mine	—	—

+ shows the presence of line.

— shows the absence of line.

Analytical Results. Prior to the chemical treatment, cobalt and nickel contents of some of the samples were estimated by the spectroscopic method. As shown in Table 8, cobalt was detected in three of these samples and nickel in none of them.

The samples were analyzed by gravimetric or colorimetric method, according to their cobalt contents. The results are shown in Table 9.

Table 9.

Sample No.	Locality	Cobalt content (%)	Method
1	The Hōrai mine	2.53	gravimetric
2	Syarindō No. 1	2.69	"
3	Syarindō No. 2	1.73	"
4	Syarindō No. 2'	3.36	"
5	Tukuhara	0.051	colorimetric
6	Tuyagawa	0-0.0022	"
7	Taisi mine	0.013	"
8	The Nagasima mine	0-0.0054	"
9	Nakatugawa	0.14	"
10	Suzurisima-mura	0-0.0054	"

To examine these results obtained by the colorimetric method, the following trial was carried out. The cobalt standard solution containing 20-30 γ of cobalt was added into the sample solution, and the content was determined, after being treated by the same procedure. If the method is accurate, the cobalt content obtained will be equal to the sum of cobalt contents of the original sample solution and the added cobalt standard solution. Sample from Tukuhara, Totigi Prefecture, (Sample No. 5) was

taken for this examination and a satisfactory result was obtained as shown in the following:

	Sample No.	Weight of sample (mg.)	Cobalt added (r)	Cobalt found (r)
(A)	5	48.66	0	24.7
(B)	5	48.66	19.7	43.8

"Cobalt found in (B)" is almost equal to the sum of "cobalt found in (A)" and "cobalt added". This fact shows that the determination method is very satisfactory, as it will be seen in the case of other samples also.

Nickel content of some of the sample was determined by colorimetric method⁽⁷⁾ to see the ratio of cobalt to nickel. Four arsenopyrites containing a small amount of cobalt were chosen, because a great amount of cobalt interferes with the nickel determination owing to the colour of the complex of cobalt and dimethylglyoxime, which is similar to that of nickelic dimethylglyoxime. A large portion of cobalt in the sample can be removed by the extraction procedure, so the interference of cobalt, if its amount is small, is considered to be negligible. Both analytical results and the ratio of cobalt to nickel are shown in Table 10.

Table 10.

Sample No.	Locality	Nickel content (%)	Atomic ratio Co/Ni
7	The Taisi mine	0-0.0045	more than 2.9
8	The Nagasima mine	0.012	less than 4.5
9	Nakatugawa	0-0.0074	more than 19
10	Suzurisima-mura	0.028	less than 1.9

In conclusion it has become clear that all the samples analyzed contain a minute or fairly large quantity of cobalt. However, it is not yet found in what form cobalt is contained. The same matter comes up for question concerning nickel. To answer this problem a microscopic observation must be carried out, which will be taken up in the subsequent studies.

Summary.

Nitroso-R-salt method has been investigated for the purpose of determining a minute quantity of cobalt in minerals. In some previous papers it was reported that the method is very satisfactory for determining cobalt in plants, soils and animal nutritions. In this study it has been proved that the method is also fairly satisfactory for determining cobalt in minerals containing a large amount of iron.

Cobalt content of some arsenopyrites has been determined by this colorimetric or the gravimetric method. The result shows that all the samples contain a minute or fairly large quantity of cobalt. However,

(7) N. Tanaka, this Bulletin, **18**(1943), 201.

the problem in what form cobalt is contained in these samples remains for the subsequent studies.

The author takes this opportunity of acknowledging his gratitude and indebtedness to Prof. Kenjiro Kimura for his never-failing guidance and invaluable advice in pursuing this course of study. 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.*
