

# MEDDELANDEN

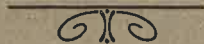
FRÅN

# FINSKA KEMISTSAMFUNDET

XV

---

(SÅRTRYCK UR TIDSKRIFTEN TEKNIKERN)



HELSINGFORS, 1907.

# MEDDELANDEN

FRÅN

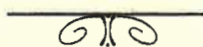
# FINSKA KEMISTSAMFUNDET

XV

---

(SÄRTRYCK UR TIDSKRIFTEN TEKNIKERN)

---



HELSINGFORS,  
TIDNINGS- & TRYCKERI-AKTIEBOLAGETS TRYCKERI,  
1907.

## Om några förekomster af manganrik sjömalin i norra Savolax.

Föredrag, hållet vid Finska kemistsamfundets möte den 9 februari 1906.

Under min vistelse i norra Savolax under åren 1900—1903 var jag i tillfälle att blåsa tackjärn af de manganrika malmerna från sjöarna söder och öster om staden Iisalmi. Tyvärr var jag då till följd af bristande tid förhindrad att mera ingående undersöka dessa intressanta malmförekomster. Senaste sommar företog jag mig en längre exkursion till dessa sjöar och studerade då närmare nämnda förekomster. I det följande skall jag till först litet utförligare behandla sjömalmförekomsterna i allmänhet samt därefter beskrifva de manganrika sjömalmen.

### I. Sjömalmenas uppkomst och utbredning.

Järnet utgör, som bekant, en aldrig felande beståndsdel af jordskorpan. I våra vanliga bergarter förekommer det bundet vid kiselsyra, och är dessas halt af järn 4—10 %. Ytvattnet upptager kolsyra och genomtränger de af förvittrade bergarter uppkomna jordlagren samt sönderdelar, understödt af organiska (humus-) syror, medels komplicerade reaktioner kiselföreningarna, hvarvid basiskt järnkarbonat uppkommer\*). Det järnhaltiga vattnet träder åter fram i dagen såsom källädror antingen på bottnet af någon sjö eller af ett kärr eller ock vid jordytan, hvarifrån det söker sig till något vattendrag. Härvid kan järnet antingen utfalla eller förbli alt fortfarande bundet vid vattnet. I det förra fallet kan detta ske antingen så, att vattnet afgifver en del af sin kolsyra, hvarefter järnet utfaller, eller oxideras järnkarbonatet till hydroxid vid beröring med luftens syre, hvilket antingen kan vara upplöst i vattnet, eller stiger det järn-

\*) Se närmare: *F. M. Staff*: «Om sjömalmenas uppkomst» i Jernkontorets Annaler 1865, *A. E. Arppe*: «Några betraktelser öfver järnets naturalhistorie med afseende isynnerhet å sjö- och myrmalmenas uppkomst och beskaffenhet» i «Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societets Förhandlingar» VI, 1868—69 och *A. F. Thoreld*: «Eger man säker kändedom om tidsförloppet för sjö- och myrmalmenas återväxt» i Geologiska föreningens i Stockholm förhandlingar, band III, 1876—77.

haltiga vattnet till ytan, eller ock kan järnets utfällning tänkas kunna ske medels basiska ämnen (kalk). Järnets utfallande hindras åter af organiska ämnen, hvilka förekomma t. ex. på sjöarnas botten, i kärr och från dylika utflytande åar, i det att kolet reducerar hydroxiden till oxidul, som med den bildade koldioxiden åter förenar sig till järnkarbonatlösning. Denna motsatta process förklarar dels den omständigheten, att sjömalmer förekomma långt från det ställe, där de ursprungligen trädte i dagen, dels att våra insjöar, där malmlyftning icke försiggår, ej fyllas med malm. — Utom med kiselsyra förekommer järnet i våra bergarter äfven bundet vid svafvel och är då insprängdt såsom svafvel- eller magnetkis. Dessa mineral oxideras under vatten- och lufttillträde småningom till ferrosulfat, hvilket småningom förändrar sig till svafvelhaltig järnockra (hydroxid). Under tillträde af förmultnande ämnen omvandlas därpå ockran till karbonat, hvilket sedan åter utfaller vid beröring med luft som hydroxid. Denna senare omvandlingsprocess förklarar, hvarför sjömalmer innehålla små mängder svafvel.

I afseende å den yttre formen kan man indela sjömalmen i skragg- eller skorpmalmer samt penning-, potatis-, bön- och ärtmalmer. Skorpmalmerna kunna antingen vara lösa eller hårda. De förra bilda oregelbundna, flisartade stycken, hvilka bestå af en klastisk massa af pulverformig järnmalm, sandkorn och lera samt förekomma på mjukt lerbotten. De hafva en högre manganhalt (3—8 %) än vanliga sjömalmer samt äro järnfattiga, hvarför dylika malmer ej emottagas å våra järnbruk. De hårda skorperna hafva ett mörkbrunt, musligt brott samt visa antydningar till parallell struktur. I sjöar, där malmlyftning ej försiggått under förloppet af en längre tid, bilda de en 2—3 cm tjock skorpa öfver penning- och ärtmalmen, hvilket lager ofta måste sönderhuggas med en järnstör. Ehuru deras järnhalt är något lägre än penning- och ärtmalmens, lyftas och nedsmältas de vanligen jämte dessa malmer. — Potatis-, bön- och ärtmalmens yttre form är klotformig, och bestå dessa malmer af koncentriska lager. Blott de manganrika sjömalmen uppträda såsom potatismalm. Bönmalmen är något aflång samt i allmänhet större än ärtmalmen, som är fullkomligt rund och förekommer mycket allmänare än den förra. Penningmalmen består af platta, runda skifvor med en diameter af 1,5—3 cm; dock anträffas sådana — ehuru mera sällan — med 5—7 cm diameter. Vanligen är malmens centrum och kanter tjockare, så att den liknar små hjul.

Vid dessa olika formade malmbildningars uppkomst af den utfallna järnhydroxiden medverka utan tvifvel äfven vissa bakterier. Ett bevis därpå är, att, då man påtappar vatten från järnhaltiga källor, såsom Marienbad, Karlsbad, Pyrmont o. s. v., järnet efter en tid faller ut och bildar en afsats på flaskornas botten, ehuru flaskorna äro omsorgsfullt tillkorkade. Ferdinand Cohn, som närmare utforskat orsaken därtill, fann att järnets utfallande förorsakades af järnbakterier, hvilka bestå af en spiralformig tråd, omgifven af ett geleartadt omhölje (cell). Denna bakterie hittade han äfven i flere brunnars och åars vatten samt synes för blotta ögat såsom gula eller röda bildningar, hvilka simma i vattnet eller samla sig på dess yta. De utfälla järnet i sina celler i form af rost, hvarvid dessa antaga först gul, därpå roströd och slutligen mörkbrun färg, samt bli mycket spröda. Oftast uppträda bakterierna i form af 2 långa trådar,

omvecklade snörformigt om hvarandra. De förekomma i stora massor i flaskornas vägg- och bottenafsats. Genom att under flere timmars tid upphetas de väl tillkorkade järnvattenflaskorna vid en temperatur af 60—70° C. dödas bakterierna, och ingen järnfällning bildar sig vidare i flaskorna. Redan år 1836 tillskref Ehrenberg vissa infusionsdjur, såsom *Gaillonella ferruginea*, en väsentlig verksamhet vid myrsmalmernas uppkomst, i det att dessa djurs pansar hufvudsakligen bestå af järnoxid och kiselsyra. — Tänka vi oss den klotformiga (potatis-, bön- och ärt-) malmens bildning, så kan den antingen bildas därigenom, att kring en järnbakterie genom fortplantning uppstå nya sådana på alla sidor, hvarvid moderbakterien utdör, samt att malmärten småningom växer större åt alla håll, eller och kan man med större sannolikhet antaga, att kring en järnbakterie eller ett sandkorn lagras sig småningom järnhydroxid molekyler och järnbakterier om hvarandra, i likhet med hvad förhållandet är vid uppkomsten af klotformiga bildningar vid heta mineralkällor samt konkretionerna af kalksten i lera och mergel. Stapff förklarar denna bildning sålunda, att de koncentriska järnhvarfven afsätta sig kring sandkorn, hvilka af den uppstigande vattenströmmen hållas sväfvande och i roterande rörelse. Mig synes det dock erfordras ganska kraftiga källådror att lyfta de tunga malmärterna ett stycke från botten, hvarvid de hafva ej blott att öfvervinna tyngdkrafter utan äfven vikten af en vattenpelare af 3 m och mera. Dessutom finner man malmkorn inbäddade i bottenleran vid ett djup af ända till 5 cm. Den sannolikaste förklaringen till malmbildningen torde vara, att malmkornen till en diameter af ungefär 2 mm bildat sig genom roterande rörelse vid källådermyningarna samt till följd af sin tyngd sjunkit till botten, och att därefter nya skikt af ockra afsatt sig omkring dem i likhet med bildningen af konkretioner i mergel, hvarvid malmkornens attraktion på järnhydroxidmolekylerna utan tvifvel spelat en viktig roll. Under denna sin tillväxt hafva de tidigare bildade malmärterna småningom sjunkit i den mjuka, järnhaltiga leran, ur hvilken de upptagit nya skikt af ockra. Penningmalmen, hvars kärna utgöres af en malmärt, torde hafva uppkommit sålunda, att ärtan betäckt en källåder, till följd hvaraf vattnet blifvit tvunget att göra en hvirflande rörelse om malmkornet och därvid afsatt ockra på dess sidor. Då malmen blifvit större, slutar den genom sin tyngd källådern och denna måste söka sig en annan väg. Få penningmalmstyckena växa orörda under längre tid, kunna de tänkas växa ihop och slutligen bilda en hård skorpa, som tvingar källådrorna att söka sig ett nytt utlopp. Söndras malmskorpan t. ex. vid malmlyftning, kunna källorna återtaga sina forna utlopp, och ny malm kan ånyo bildas. Den lösa skorpmalmen uppstår i likhet med de sedimentära bildningarna på hafsbotten, i det att järnpartiklarna bilda ett kitt, som sammanfogar sand, lera och organiska ämnen till skorpliknande massor.

Sjömalmsbildningar uppstå i allmänhet i grannskapet af långsamt flytande floder, hvilka dela sig i stillastående, sumpiga vattensamlingar eller i sjöar, hvilka erhålla sitt tillflöde från floder och älfvar. — Hvad beträffar malmernas utbredning inom de enskilda sjöarna, så anträffas malmen i allmänhet icke på grundare vatten än 0,8 m, ej heller på större djup än 5 m; någon gång fastna malmbitar i nät från ända till 12 m djup. De bestå dock af den klastiska, värdelösa skorpmalmen. Orsaken

till att malmen ej förekommer på större djup än 3 m torde huvudsakligen bero på att vattnets tryck hindrar de järnhaltiga källädrorna att här utnytna, äfvensom måhända därpå, att järnbakterierna ej trifvas på djupt vatten. Sjömalmen förekommer i allmänhet vid långsluttande stränder, parallellt med vass- och säfkanterna samt i synnerhet kring grund ute i sjöarna, men hittas äfven någon gång i åar samt i hafvet. Så t. ex. förekommer i Polyteknikums metallurgiska samlingar sjömalmer med inneslutningar af sand, enligt uppgift upphäfvade vid Mjölön utanför Sveaborg. Resultatet af analysen var följande: glödningsförlust 17,12 %; Si O<sub>2</sub> 33,12 %; Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 35,28 % (Fe=24,69 %), Mn O<sub>2</sub>=6,44 % (Mn=4,07 %), P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>=2,25 % (P=1,01 %), Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>=2,77 %, Ca O=1,39 %, Mg O=1,52 %.

Bildningen af sjömalms försiggår allt fortfarande, i det att man efter några år åter kan lyfta ny malm från en sjö, där sådan upphäfvats. Medan en del författare anse återväxttiden vara 30—40 år, påstå åter andra, att malmerna behöfva 100 år och längre tid för återväxten. Mig är bekant en sjö med en areal af ca 8 km<sup>2</sup>, i hvilken 5 arbetslag under 30 somrar lyftat malm. Tyvärr föreligga ej några tillförlitliga undersökningar i denna fråga. Utan tvifvel är tillväxten större i en del sjöar än i andra. Malmlyftarna påstå, att, om man så noga lyfta malmen, att äfven den finaste ärtmalmen upphäfvats, det räcker betydligt längre tid, innan ny malm tillväxer, hvarför man alltid bör lämna «frö» («suku») för återväxten.

## II. De manganrika malmförekomsterna.

Undersökningen af dessa förekomster begynnade i södra delen af Onkivesi, en stor sjö, liggande S om Iisalmi, hvarefter nämnda sjö äfvensom den N om denna belägna Nerkotjärvi systematiskt undersöktes. Därpå besöktes Paloisenjärvi i Paloismäki, belägen N om Iisalmi och öster om Salahmi bruk. Härefter undersöktes de öster om Iisalmi belägna sjöarna Kilpi- och Paloisjärvi äfvensom till sist insjön Kirmajärvi, liggande SO om Iisalmi och öster om Nerkotjärvi. Kirmajärvi är inmutad af Strömsdals bruk, alla öfriga ofvan uppräknade sjöar af Salahmi bruk. För att få profven att så mycket som möjligt närma sig generalprof, uttogos från hvarje skopa lyftad och sköljd profmalm en handfull malm. Till profvens utförande utplockades lika mycket skorp- som potatis- resp. bönmalm, så att t. ex. manganhalten kan i vissa potatismalmer anses vara ännu högre, än hvad de redan anförda analysresultaten angifva. Äfven togos under ekskursionen prof af alla de i resp. sjöar förekommande malmsorterna för att visa, huru olika stor t. ex. manganhalten hos malmerna inom samma sjö kan vara.

Nedanstående analyser hafva af mig blifvit under höstterminen utförda å Polytekniska institutets metallurgiska laboratorium af malmer, som torkat vid vanlig rumtemperatur under 2 månader, hvarför vattenhalten i den nysshäfvade malmen är något högre, än hvad af analyserna framgår. Järn-, mangan-, fosfor och kalkhalten bestämdes genom titrering med kameleonlösning. Mangan, kalk och magnesia afskildes från järn, aluminium och fosfor medels den vanliga acetatmetoden; mangan utfälldes med brom från kalk- och magnesimalösningen och är i analyserna uträknadt som

Mn O<sub>2</sub>. Organisk substans, koldioxid och alkalier bestämdes ej. Analyserna n:o 1—9 hänföra sig till Onkivesi, från S till N, n:o 10 och 11 till Nerkotjärvi, n:o 12 och 13 till Paloisenjärvi, n:o 14—16 till Kilpijärvi, n:o 17 till Paloisjärvi och n:o 18 till Kirmajärvi.

N:o	H <sub>2</sub> O vid 155° C.	Si O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Mn O <sub>2</sub>	Mn	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca O	Mg O	Anmärkingar
1	21,93	12,9	20,47	14,33	40,30	25,48	0,53	0,23	1,1	0,75	0,32	S = 0,06
2	16,01	14,18	39,48	27,64	27,24	17,22	0,78	0,34	0,68	0,62	spår.	
3	15,22	14,42	56,95	39,87	7,85	4,96	1,43	0,62	3,16	0,44	»	
4	15,64	11,51	48,81	34,19	20,01	12,65	0,91	0,39	1,89	0,98	»	
5	18,68	12,1	29,88	20,73	36,32	22,96	0,89	0,39	1,73	0,59	»	
6	15,31	13,33	43,0	30,1	28,40	18,0	0,95	0,42	0,9	0,59	»	
7	23,18	12,9	25,83	18,08	36,1	22,84	0,73	0,32	1,04	0,36	»	
8	12,86	8,68	69,47	48,63	3,28	2,07	1,25	0,55	1,9	0,52	0,37	
9	17,78	19,42	26,27	18,37	32,87	20,78	0,45	0,19	1,73	0,55	spår.	
10	17,98	9,67	42,05	29,4	25,03	15,82	0,9	0,39	4,02	0,18	»	
11	11,42	13,12	43,98	30,76	25,78	16,3	0,74	0,32	2,66	0,48	0,19	
12	14,64	6,37	66,99	46,89	7,53	4,76	1,2	0,52	2,3	0,23	spår.	
13	18,38	13,4	37,43	26,2	26,51	16,76	0,9	0,39	2,25	0,51	0,32	
14	11,12	8,78	62,81	43,96	12,44	7,87	1,16	0,51	2,0	0,47	spår.	
15	10,61	10,0	61,08	42,76	11,45	7,24	1,59	0,69	2,94	0,39	0,21	
16	16,7	10,59	46,9	32,89	19,99	12,64	0,74	0,41	2,63	0,59	0,34	
17	12,61	7,07	67,73	47,41	9,63	6,09	0,77	0,33	2,01	0,42	spår.	
18	16,73	6,97	27,84	19,49	46,24	29,23	1,0	0,43	0,63	0,67	»	S = 0,06

1. Pukkivirta vid Tomperi. 2. Tuomisaari. 3. Varpaluoto. 4. Honka-luoto. 5. Kumpuluo. 6. Suottomanniemi. 7. Grundet N om holmarna Lipon- och Närkinsaari, potatismalm. 8. Samma grund som föregående, vanlig malm. 9. Kirkonsalmi, S om Nerkotvirta. 10. Nerkotjärvi, Syvänkuusi, N om Nerkot-virta. 11. Nerkotjärvi, Peltosalmi, S om gården. 12. Paloisenjärvi i Paloismäki, östra stranden, penningmalm. 13. Från ett grund i närheten af föregående ställe. 14. Kilpijärvi, strax till höger, då man kommer till sjön från Paloisjärvi, penning-malm. 15. Kilpijärvi, utanför en bergsklack i vestra sidan af sjön. 16. Kilpi-järvi, från ett grund utanför föregående ställe. 17. Paloisjärvi. 18. Kirmajärvi, östra sidan af sjön.

En anmärkningsvärd omständighet är att prof, tagna på ett afstånd af 200—300 m från hvarandra, visa så stora differenser i mangan- och järnhalterna. Dylika exempel äro n:o 7 och 8, n:o 12 och 13 samt n:o 15 och 16. Orsaken härtill har jag funnit ligga i bottenets beskaffenhet. Såsom allmän regel gäller, att *manganrikare malmer förekomma på njukt, gyttigt botten, hvarvid stränderna äro beväxta med säf, medan järnrikare malmer finnas på hårdare botten med vassbeklädda stränder*. Med starr-gräs beväxta stränder föra ej malm. Man kan således af strandväxtlighetens beskaffenhet sluta till, hvilken slags malm en sjö innehåller, eller om den är i total afsaknad af malm. Det kolsyrehaltiga vattnet måste antagas utom järnkarbonat äfven hafva upptagit mindre mängder kolsyradt mangan. På det mjuka bottenet trifvas antagligen ett särskildt slags bakterier, hvilka med förkärlek afsöndra mangan i sina celler och sålunda gifva uppskof till den manganrikare malmen. Anmärkas bör, att den lösa,

manganrika skorpmalmen påträffas i de flesta malmförande sjöar; under en malmletningsexkursion under sommaren 1900 anträffade jag dylik malm äfven i de söder om Varkaus bruk liggande sjöarna.

Af ofvanstående tabell framgår, att den högsta manganhalten påträffades hos malmerna från Pukkivirta och Kirmajärvi, hvilka äfven hafva en rätt hög svafvelhalt. Manganmalmen uppträder vanligen som skorp-, potatis-, penning- och ärtmalm, kan lätt söndersmulas mellan fingrarna samt har egenskapen att vid skarpare torkning sönderfalla till pulver, s. k. krutmalm. Dess färg är blåaktigt svart. Potatismalmens diameter är 1—4 cm; den har ej synnerligen tydlig koncentrisk bildning. Likväl förekommer äfven potatismalm med tydliga, omvexlande lager af hårdt mörkbrunt, järnrikare «silikat» och svart lösare krutmalm, hvilken potatismalm ej kan söndertryckas. Penningmalmen är ganska grof; «penningar» med en diameter af 5—6 cm och en tjocklek af 1—1,5 cm äro ej sällsynta. Skulle till analysen af Pukkivirta-malmen hafva tagits uteslutande potatismalm, så torde manganhalten hafva blifvit något högre. Kirmajärvimalmen skiljer sig från alla öfriga manganrika malmer därigenom, att all malm är fast och ej sönderfaller till pulver vid torkning. Den har en diameter af ca 1 cm och uppträder uteslutande som mycket grof ärtmalm samt har brunaktigare färg, härrörande af den högre järnhalten, äfvensom ganska tydlig koncentrisk bildning. Dess brott närmar sig ärtmalmens mussellika, beroende därpå, att den gelatinösa kiselsyran med en del af hydroxiden bildat silikat. — N:o 8 är, fränsedt den något höga manganhalten, den typiska sammansättningen för vanlig järnrik, för gjuteritackjärnstillverkning i östra Finland använd malm.

Potatismalmens bildning torde försiggå på ungefär samma sätt som ärtmalmens. Att den uppnår en sådan storlek torde dels bero därpå, att malmen fått vara länge orörd, emedan järnbruken ogärna emottaga en dylik malm till följd af den låga tackjärnsprocent den lämnar, dels därpå, att den ofta förekommer vid strandbranterna af vattendrag med starkare ström och därigenom är i tillfälle att medels attraktion draga till sig och sammankitta de talrika små malmkorn, hvilka medfölja strömmen. Härvid kan potatismalmen tänkas hållas sväfvande och i roterande rörelse af strömdraget. Den gröfre potatismalmen är ej fullt sferisk, utan har en något oregelbunden form, beroende af att malmstycket blifvit så tungt, att det ej mera kunnat hållas sväfvande, utan fastnat i botten, och där vuxit ut på bredden. Den mjuka malmen består af en liten hård, brun, koncentrisk kärna, medan omkring denna lagrat sig otydligt skiktad krutmalm, som faller sönder vid malmens torkning. Den hårda potatismalmen består åter af en hård skiktad kärna af ca 5 mm, därpå af ett lika tjockt lager af krutmalm, bestående af tunna skikt, sedan följer åter ett brunt 5 mm lager i tunna koncentriske ringar af hård malm, därpå åter svart malm. Detta bildningssätt antyder, antingen att malmen ursprungligen bildats på hårdt botten, därefter förts af strömmen till ett ställe med gyttjigt botten, där den stannat längre tid, sedan flyttats åter till hårdt och därpå till mjukt botten, eller ock hafva längre perioder omvexlat, då företrädesvis järn- eller manganrik malm bildats.

För att utröna hvarifrån manganhalten i malmen härstammade, togos prof af berggrunden på särskilda ställen, och undersöktes de tagna prof-

ven på deras järn- och manganhalt. Bergarten från Sarviluoto nära n:o 4 (Honkaluoto) bestod af en omvandlad diabas samt innehöll 13,94 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe} = 9,75$ ) och 0,56 %  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Mn} = 0,36$ ). Det från Mäntyluoto nära Kumpuluoto tagna stycket var en granit med 6,78 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe} = 4,75$ ) och 0,22 %  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Mn} = 0,14$ ). Granitstycken från Kirkonsalmi (n:o 9) samt Kilpijärvi (n:o 15) innehöllo äfvenledes 6,78 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe} = 4,75$ ), medan  $\text{MnO}_2$  halten var resp. 0,28 ( $\text{Mn} = 0,18$ ) och 0,136 ( $\text{Mn} = 0,086$ ). Manganhalten kan tänkas härröra sig från den omvandlade diabasen, men tyvärr är området mellan städerna Kuopio och Iisalmi ännu ej undersökt af geologiska kommissionen, så att uppgift saknas, huru utbredd nämnda bergart är i dessa trakter. — Vattenskiljaren mellan de österbottniska och Savolax-vattendragen går norr om Iisalmi ungefär längs länegränsen mellan Uleåborgs och Kuopio län. På södra sidan om nämnda vattenskiljare ligga stora kärr, från hvilka såväl den förbi Salahmi bruk flytande ån som och de från Kiuruvesi kommande vattendragen taga sin början. Möjligen finnes i dessa kärr, i likhet med hvad förhållandet är i Sakkola och i Olonet' län vid finska gränsen, manganhaltig myrsmalm som småningom genom förmultnande växtämnnens inverkan reduceras till oxidul och upptages af det kolsyrehaltiga vattnet samt bortföres längre söderut för att genom bakteriers inverkan åter utfällas som malm på sjöarnas botten. — Förenar man Paltamo och Sotkamo kyrkor på kartan med en linje och flyttar sig åt SV ända till linjen mellan Pielavesi och Maaninka kyrkor, så stiger i allmänhet i denna riktning malmernas manganhalt, medan deras halt af järn faller. Sålunda är malmen från de under Jyrkkä bruk hörande malmsjöarna (Rautavesi, Laakajärvi, Haapajärvi, Päämäri, Sälövä, Sonkajärvi o. s. v.) i allmänhet järnrikare och manganfattigare än den från Salahmi bruks malmsjöar (Rotimo, Marttinen, Sulkava, Haapa-, Palois-, Kilpi-, Wiitaan-, Herne-, Niemis-, Nerkotjärvi, Onkivesi o. s. v.). Då dessa trakter äro — som omnämndt — ännu litet undersökta i geologiskt hänseende, så är det svårt att angifva orsaken till nämnda förhållande.

Då för närvarande till följd af oroligheter i Kaukasien, hvilka försakat, att tillförseln från Ryssland af manganrikare malmer till järnverken i Europa nästan totalt upphört, efterfrågan på dylik malm blifvit större, torde det vara af intresse att erfarä, huru stora de ofvan beskrifna malmförekomsterna äro. Enligt mina beräkningar torde man under 10 års tid kunna årligen lyfta ca 500 m<sup>3</sup>, motsvarande omkring 400 ton malm med en medelmanganhalt af 20—22 % och en järnhalt af ungefär 18 %. Föra en del af Kiuruvesi-sjöarna äfven manganrika malmer, så kan man troligen komma upp till en årlig upphäfnings af omkring 500 ton, alltså motsvarande endast ca 100 ton spegeljärn.

Hvad de manganhaltiga malmernas tekniska användning beträffar, så har man af dessa jämte andra järnrikare malmer sedan år 1876 blåst å Salahmi bruk billigt, vitt tackjärn, som dels upparbetats i puddelugnarna å Varkaus bruk, dels blifvit exporteradt till St Petersburg. Man har försökt att genom att använda björkkol utreducera mera mangan ur beskickningen, ehuru med ringa framgång. Sålunda innehålla tvenne tackjärnstycken i Polyteknikums metallurgiska samlingar, på etiketterna betecknade som «spegeltackjärn» och «spegeljärn» från Salahmi blott resp.

1,68 och 3,38 % Mn. Att åter blåsa spegeljärn med koks torde ej heller löna sig, dels emedan tillräckligt hög blästertemperatur och pression ej kan erhållas, dels är tillgången på malm ringa och denna fosforrik, dels skulle masugnen vid den i ugnen rådande höga temperaturen och frätande slaggen böra vara uppförd af mera eldfast och följaktligen dyrare material. — Som bekant tillsattes manganrikt tackjärn till en med chamott- eller magnesitregel infodrad järnbehållare, som innehåller flytande, svafvelrikt tackjärn, för att minska svafvelhalten (och delvis äfven fosforhalten) i detta (den s. k. Hördeprocessen). Vid Nicopol-Mariopol Mining and Metallurgical Co martinverk insattes för detta ändamål manganmalm i de basiska martinugnarna, hvarvid det bildade svafvelmanganet öfvergick i slaggen. Sålunda kunde af tackjärn med t. ex. 0,5 % S erhållas martinmetall med 0,11 % S. Visserligen arbeta vi ej med svafvelrikt tackjärn, men sedan de sydryska järnverken börjat att afsätta stora mängder svafvelhaltigt kokstackjärn äfven vid östersjöhamnarna, vore det skäl att anställa försök med de ofvan anförda malmerna angående deras lämplighet för nämnda svafvelreningsmetod. — Den jämförelsevis låga manganhalten jämte å andra sidan den allför höga järnhalten hafva hindrat nämnda malmers användning inom den kemiska industrin.

*Joh:s Aschan.*

## Om profning af lim.

(Meddelande af statsrådet *E. Qvist* vid Finska kemistsamfundets möte den 9 februari 1906).

Till profningsanstalten för byggnadsmaterialier vid polytekniska institutet, hvars föreståndare jag är, ingick under fjolåret, bland annat, uppdraget att bestämma relativa styrkan, eller värdet af 7 limprofver.

Ett uppdrag af denna beskaffenhet hör icke till hvardagligheterna, och då själfva undersökningen, enligt sin natur, är behäftad med särskilda vanskligheter, har jag velat göra meddelande till samfundet om det förfaringssätt, jag för sagda profvers undersökande använt. Främst vill jag då framhålla att, af naturliga skäl, en rent kemisk undersökningsmetod icke kommit till användning, annat än försöksvis. Bestämmandet af egentlig limsubstans såsom måttstock för limmets «styrka», har nämligen icke utsikt att leda till praktiskt användbara resultat.

Jag har därför endast använt rent praktiska förfaringssätt med syfte att bestämma limmets bindkraft. Limprofningar hafva härförinnan nog blifvit utförda på enahanda grunder. Sådana profningar hafva utgjorts af sträckprof med hoplimmade föremål. Vid sådana försök göra sig dock särskilda omständigheter gällande, hvilka ej kunna lämnas obeaktade, om resultaten skola gälla såsom fullt exakta.

Af de särskilda försök, jag i sådan riktning anställde, har nämligen framgått, att de hoplimmade föremålen material ej var utan inverkan på resultaten. Att brottyorna skola vara fullkomligt lika stora och likformiga, är själfallet ett oeftergifligt villkor. Men äfven om detta villkor strängt iakttages, utöfva föremålens växlande porositet och textur samt möjligen varierande fuktighetsgrad inverkan på resultaten i missvisande riktning. För att i möjligaste mon undvika sådana sidoinflytelser, stannade jag därför vid användning af föremål af cement, eller egentligen sträckprofstycken af rent cement, hvilka förut tjänat till bestämning af detsamma hållfasthet.

Förfarandet vid limprofvernas undersökning gestaltade sig därefter på följande sätt.

Af samtliga limprofver bereddes lösningar af enahanda koncentration, sålunda att noga afvägda lika kvantiteter lim upplöstes i lika myckenheter vatten. Med dessa limlösningar beströkos eller penslades brottyorna af sträckprofstyckena af rent cement, hvarefter bitarna väl hoppassades och omedelbart insattes i hvar sin skruftvinga som drogs till, hvarigenom allt öfverflödigt lim utprässades. Det sålunda utprässade limmet aflägsnades möjligast noggrannt från kanterna. Af hvarje limsort tillreddes sålunda fyra à fem profstycken. Sedan limmet fullständigt torkat, företogs afslitning af profstyckena i den bekanta af Frühling, Michaëlis & C:o konstruerade apparaten för cementsträckprof.

Resultaterna anföras här nedan, och utvisa desamma att de särskilda grupperna af profstycken förete ganska väl öfverensstämmande styrkor, hvilket förhållande i sin mon talar för metodens praktiska värde.

N:o	Antal prof	Medeltal	Redukt. på 100
1	a—97 kg b—80 » c—80 » d—69 » e—80 »	81,2	100
2	a—70 kg b—84 » c—85 » d—82 » e—70 »	78,2	96,3
3	a—74 kg b—74 » c—86 » d—77 »	77,75	95,75
4	a—78 kg b—81 » c—66 » d—70 »	73,75	90,82
5	a—45 kg b—50 » c—45 » d—42 »	45,5	56,03
6	a—48 kg b—30 » c—67 » d—73 » e—48 »	53,2	65,51
7	a—60 kg b—67 » c—67 » d—60 » e—77 »	66,2	81,58

## Finska kemistsamfundets

möte den 9 februari 1906.

Till ny medlem i samfundet invaldes fil. mag. *J. H. Hämäläinen*.  
Bäringsingenjören *J. Aschan* föredrog om några förekomster af manganrika sjömalmer i norra Savolaks. Föredraget publiceras i Teknikern.  
Statsrådet *E. Qvist* beskref ett af honom utarbetadt förfaringssätt för bestämning af bindkraften hos lim. Meddelandet har ingått i Teknikern.  
Föredrogs det af delegerade för Arkitektklubben, Fackklubbarna för Maskinbyggnad och Ingeniörväsendet samt Finska kemistsamfundet uppgjorda förslaget till samarbete i socialpolitiska frågor mellan respektive föreningar. Då förslaget i hufvudsak öfverensstämde med den åsikt, samfundet tidigare omfattat, godkändes detsamma utan diskussion.

Möte den 9 mars 1906.

Till ny medlem i samfundet invaldes fil. kand. *H. Ramsay*.  
Fil. mag. *O. Turpeinen* refererade *Pictet's* arbete om alkaloidsyntesen i växterna.

Fil. kand. *M. H. Palomaa* beskref i korthet den historiska utvecklingen af nomenklaturfrågan, uppehållande sig isynnerhet vid eternas och deras derivaters nomenklatur. Denna del af nomenklaturfrågan lämnades som känt af kemistkongressen i Genf 1897 till följd af yppade svårigheter öppen, och antogs af kongressen tillsvidare ett af Beilstein uppgjort nomenklaturförslag.

Vid angifvandet af namnen för en mängd olika, till största delen hittills obekanta alkyloxyföreningar värkade upprepadet af föreningarnas enligt tidigare schema bildade namn i språkligt hänseende som en onödig och besvärlig barlast. Föredragaren föreslår därför i nära anslutning till några tidigare af *M. Richter* och *M. Schneider* framhållna synpunkter en nomenklatur, som äfven kan tillämpas på flere andra föreningsklasser, och som utgör en logiskt tänkt utvidgning af i bruk varande namn, prefixer och suffixer.

Prof. *O. Aschan* påpekade den fasta bindningen hos halogenatomerna i pentaerytritens brom- och jodhaloidetrar. Det visade sig nämligen omöjligt, att ur de nämnda föreningarna genom invärkan af alkalier, silfveracetat och till och med fuktig silfveroxid komma tillbaka till pentaerytrit, hvilket väl beror på det steriska förhållandet inom den nämnda fyrvärdade alkoholens molekyll.

## Humusämnen i de nordiska insjövattnen och deras betydelse, särskildt vid sjöalmbildningen.

Föredrag vid Finska kemistsamfundets möte den 20 april 1906  
af *Ossian Aschan*.

I det följande lämnas några i referatform affattade notiser ur ett längre arbete, som egentligen påbörjades redan på 1880-talet, för inemot 20 år sedan, då jag i egenskap af föreståndare för Helsingfors stads kemiska laboratorium utförde några undersökningar öfver Vanda-vattnet, hvarur vattenledningen i denna stad bespisas. Undersökningarna af de vattenlösliga humusämnen ha sedan dess fortgått, till en början med större, senare med mindre afbrott ända intill senaste tid. Den som på grund häraf väntar ett stort och rikligt utbyte, kommer likväl att blifva gäckad. Vi befinna oss nämligen här på ett alldeles jungfruligt område, och såsom i andra liknande fall gäller regeln, att pionjärens uppgift är arbetsdryg men föga vinstgifvande. Emellertid erfar jag en rätt stor glädje öfver att arbetet nått så långt, då jag nu kan samla de spridda intrycken till en första utförligare relation<sup>1)</sup>, hvilken, om ock icke uttömmande, likväl senare kunde tjäna till underlag för och framkalla nya forskningar.

Enskildheterna i den långa räckan af kemiska förvandlingar, hvilka försiggå såväl vid uppbyggandet af den organiska materien ur kolsyra, vatten och oorganiska salter, som ock under nedbyggandet, sönderdelningen af denna materie i ett fåtal enkla beståndsdelar, äro så godt som alls icke bekanta. Af *mellanstadierna* i sistnämnda analytiska processer påkalla *humusämnen* ett större intresse, på den grund att de sammanbinda den lefvande organiserade världen med den oorganiska, och således på sitt sätt förmedla öfvergången mellan lif och död. Medan humusämnen i markens öfre lager åtminstone till sin sammansättning äro skäligen väl kända, hafva de vattenlösliga, brunfärgade substanser af liknande slag, hvilka öfverallt i naturen, men företrädesvis i kärren, på botten af insjöar m. m. bildas såsom produkter af afdöda växters sönderdelning under vatten eller vid riklig närvara därpå, mig veterligen aldrig blifvit undersökta. Såvidt man nu redan kan sluta af föreliggande försök att bringa någon utredning öfver deras geografiska, biologiska och geologiska betydelse, *spela dessa vattenlösliga, brunfärgade humusubstanser en icke oviktig roll i naturens hushållning* och försvara därför väl sin plats såsom leder af det stora kretslopp, kolet i sina många föreningsformer har att genomgå.

Då det gäller att taga i betraktande sistnämnda ämnens naturvetenskapliga betydelse, bör man förfoga öfver någon riktigt måttstock för den

<sup>1)</sup> En sådan skall inom kort publiceras i Finska vetenskaps societens «Bidrag».

mängd i hvilken de bildas, t. ex. i vårt vattenrika land. En sådan är omöjlig att exakt uppställa. Men nöjer man sig med att uppskattningsvis söka fastställa den ungefärliga kvantitetsgraden af desamma, så kunna redan vissa slutsatser dragas. För ändamålet äro uppgifter nödiga: 1) om de vattenmängder, hvilka från Finland flyta ut i de omgifvande hafven, samt 2) om de kvantiteter organisk substans, som dessa afrinnande vattenmassor kunna innehålla.

Enligt en beräkning, som af ingenjören, fil. dr *K. R. v. Willebrand* välvilligt ställts till mitt förfogande, utgjorde det totala aflödet från hela landet, enligt tvänne särskilda, nära öfverensstämmande beräkningsgrunder, hvilkas enskildheter här måste förbigås, för år 1895 i rundt tal 70 km<sup>3</sup>. Mängden af de genom floderna afförda humusämnen framgår åter af följande på hösten 1905 utförda undersökningsserie öfver de upplösta organiska ämnena i de sju största floderna i landet, nämligen Torneå, Kemi, Ijo, Uleå, Kumo, Kymmene elfvarna samt Vuoksen, hvilka tillsammans afföra närmare 90 % af det afrinnande vattnet inom landet.

100 l vatten innehålla i g:

Vattendrag	Totalmängd upplösta ämnen	Glödningsförlust	Svreförbrukning i gr K Mn O <sub>4</sub>	Järnhumut
Vuoksen vid Imatra . . . . .	3,280	1,640	3,409	1,68
» » Kexholm . . . . .	3,900	1,860	3,471	1,86
Kymmene älf . . . . .	4,095	2,047	3,723	2,38
Kumo älf . . . . .	4,740	2,140	3,865	2,82
Ijo älf . . . . .	3,640	2,200	3,160	1,84
Uleå älf . . . . .	5,460	2,180	3,891	1,26
Kemi älf . . . . .	5,620	1,940	3,804	1,04
Torneå älf . . . . .	3,720	1,320	2,188	1,24
Medeltal	—	1,986	—	—

Af de tre senare kolumnerna synes mig den som angifver glödningsförlusten, ifall densamma blifvit med tillbörlig noggrannhet bestämd, närmast böra komma ifråga vid uppskattandet af de vattenlösta humusämnenas mängd. Då man ej med säkerhet känner aflödet från hvar och en särskildt af de i tabellen upptagna floderna, och i betraktande af att glödningsförlusten endast obetydligt varierar, med undantag af Torneå älf, som för öfrigt också får tillflöde från Sverige, så har den organiska substansens mängd beräknats utgående från det i tabellen angifna medeltalet, eller i runda tal till 2,0 gr på 100 l vatten. Då 70 km<sup>3</sup> representera 70 000 000 000 000 l, så framgår denna mängd af organisk substans, under förutnämnda förutsättningar, af beräkningen

$$\frac{70\,000\,000\,000\,000 \times 2}{100} = 1\,400\,000 \text{ ton,}$$

en kvantitet, som är rätt betydlig. Vi upprepa ännu engång, att talet ej är exakt, utan endast afser en uppskattning af storleksgraden för de upplösta humusämnenas mängd.

Med ofvanstående tal för ögonen och då man af de nyare undersökningarna vet, att *Wittsteins* uppfattning, enligt hvilken upplösta humussyror, uppblandade i mindre mängd till hafsvatten och således i större utspädning, skulle förmå förvandla den ursprungliga djupblå vattenfärgen till en blågrön eller grön, i bestämda fall äger tillämpning, torde man knappt fara vilse, om man antager att de stora mängderna humusämnen från de finska äfvensom från andra i Östersjön utmynnande floder i afsevärd grad måste inverka på vattenfärgen däri, måhända också i vissa delar af Nordsjön. Den gulgröna till gröna skiftning som tillkommer Östersjöns vatten, borde i afsevärd grad bero på tillblandningen af dessa färgade organiska ämnen. Därvid återstår det ännu att bevisa, att humusämnen vore i större betydelse närvarande i Östersjöns och Nordsjöns vatten, helst den åsikt synes vara förhärskande, att dessa ämnen vore synnerligt lätt oxiderbara, redan genom det i hafsvattnet upplösta syret. Så är emellertid ej fallet. Man kan lätt öfvertyga sig om att humusämnen i dagatal kunna motstå inverkan af sur kaliumpermanganatlösning. Beviset för förekomsten af icke obetydliga mängder organisk substans i Östersjön och Nordsjön lämnas i en uppsatts af *Ruppig* med titel: *Ueber die Oxydierbarkeit des Meerwassers durch Kaliumpermanganat*, däri förf. visar att den i och för sig rätt betydliga förbrukningen af oxidationsmedlet, som i Östersjön uppgår till  $\frac{1}{6}$  af den i våra större floder, är oberoende af planktonmängden i vattnet, återfinnes i det silade vattnet och således beror på förekomsten af *upplöst organisk substans*. Denna kan väl, åtminstone till någon väsentlig del, ej gärna härröra från annat än de betydliga mängder lösliga humusämnen, hvilka tillföras Östersjön med vattnet i de däri utfallande floderna.

Innan jag öfvergår till frågan om de vattenlösta humusämnenas biologiska och geologiska betydelse, vill jag anföra följande data om deras *sammansättning*, hvilka utgöra resultatet af ett antal analyser på sådana ur 6 olika mer eller mindre humusrika vatten från olika delar i landet. Humusämnen hafva utfällts med ferriklorid enligt *A. Zilliacus'* metod \*), torkats vid 100—110° till konstant vikt och analyserats. Procenttalen äro, på skäl som i den utförligare publikationen närmare skola angifvas, beräknade på den askfria substansen.

N:o	Vatten från	C %	H %	N %	O %
1	Vanda å, ofiltrerad . . . . .	47,11	4,80	2,20	45,89
2	D:o d:o . . . . .	46,87	4,42	2,29	46,42
3	Kalaton sjö, nära Hyvinge**).	54,10	3,86	2,32	39,72
4	D:o d:o d:o d:o***).	52,94	4,09	1,90	41,07
5	Lojo sjö . . . . .	44,99	5,05	2,07	47,89
6	Myllylampi sjö i Lojo . . . . .	52,03	4,98	4,23	38,76
7	Ukonlampi sjö i Rautalampi. .	48,98	4,24	2,88	43,90
8	Heinälampi sjö i d:o . . . . .	46,19	4,42	1,46	47,93

\*) Se härom närmare t. ex. Teknikern 10, 208 (1900).

\*\*\*) Analysen 3 hänför sig till ferrihumat, utfällt med 6,5 gr Fe Cl<sub>3</sub> + 6 H<sub>2</sub>O på 100 l.

\*\*\*\*) Analysen 4 hänför sig till ferrihumat, utfällt med 8,0 gr Fe Cl<sub>3</sub> + 6 H<sub>2</sub>O på 100 l.

Tabellen gifver vid handen, att de vattenlösliga humusämnen äga en rätt varierande sammansättning, hvilket ej kan förvåna, då materialet hvarken med hänsyn till sammansättning eller ursprung utgöra enhetliga substanser. Detsamma gäller de humusämnen, hvilka tidigare forskare med mer eller mindre utspädda alkalier extraherat ur torf-, mull- och åkerjord. För jämförelse skull angifvas här några analyser af sådana substanser:

*Askfri och torr substans i procent.*

S u b s t a n s	Kol	Väte	Syre	Kväfve
1. Ulmin ur brun torf ( <i>Detmer</i> ) . . .	52,14	7,03	40,19	0,64
2. Humin ur svart torf ( <i>Detmer</i> ) . .	55,23	6,31	37,45	1,01
3. Huminsyra ur svart torf och åkerjord, i medeltal ( <i>Detmer</i> ) . . . . .	59,74	4,48	35,78	—
4. Huminsyra ur olika åker- och trädgårdsjord ( <i>Detmer</i> ) . . . . .	56,3—57,9	4,4—5,1	32,4—36,0	3,3—3,6
5. Källsyra ur åkerjord ( <i>Mulder</i> ) . .	44,0—44,7	5,4—5,5	46,6—48,0	1,9—3,9
6. Källsatssyrad ammoniak ur åkerjord ( <i>Mulder</i> ) . . . . .	47,2—50,9	3,8—4,2	41,9—47,5	1,5—4,1
7. Humussyra ur kärrjord ( <i>Rindell</i> )	41,01	5,39	50,67	2,93

De sex första serierna procenttal, hvilka representera äldre analyser, afvika delvis rätt betydligt från de i föregående tabell. På grund af en af mig gjord erfarenhet, att humusämnen redan vid 120° färgas mörka och afgifva organiska gaser, och då det är känt att vid de äldre analyserna åtminstone delvis en högre temperatur (uppgående ända till 180°) användts, så torde afvikelserna, åtminstone till någon del, bero på att torkningstemperaturen varit för hög. För att få visshet härom, utfördes en analys på en af professor *A. Rindell* mig välvilligt tillställd humussyra ur torfjord, utfälld och analyserad som blysalt. Analysen finnes under 7 fogad till de äldre, och visar i själfva verket tal, hvilka afvika från de äldre analyserna i samma riktning, som talen för de vattenlösta humusämnen.

Ehuru de af mig undersökta substanserna innehålla kväfve, och analystalen för dem följaktligen ej äro jämförbara med kväfvefria substansers, äger det vid den ringa kväfvehalten dock sitt stora intresse att anställa en jämförelse mellan de angifna analyserna och följande procenttal, som hänföra sig till de tre hufvudgrupperna af kolhydrat. Detta på grund af det genetiska sambandet mellan de vattenlösliga humusämnen och särskildt stärkelse- och cellulosa-gruppens substanser:

Dextrosgruppen Disackaridgruppen Cellulosa etc.

C	40,00 %	42,11 %	44,44 %
H	6,67 »	6,43 »	6,18 »
O	53,33 »	51,46 »	49,38 »

Vi finna att väte- och syrehalten i de af mig undersökta humusämnenä äro lägre än cellulösans och stärkelsens, till hvilkas sammansättning dessa substanser för öfrigt mest närma sig. Afvikelseäna äro likväl ej af mera betydande art än att man kan säga, att *bruttosammansättningen af de kväfvefria humussubstanserna närmar sig polysackariderna, men representera något längre gångna anhydriseringsprodukter än dessa.*

Med hänsyn till ofvanstående, och då mängden af de vattenlösliga, färgande humusämnenä, såsom tidigare framhållits, är betydlig, så äro dessa ämnen ägnade att spela en icke obetydlig roll i *biologiskt hänseende*, dock endast i närvara af vissa salter med de starkare basbildande metallerna, särskildt Ca. Då sådana saknas, hvilket i våra inlands vatten i öfvervägande grad är fallet, påverkas de lösliga humusämnenä icke af lägre organismer, hvarför de nästan oförändrade transporteras ut i hafvet. Men äro sådana närvarande, såsom t. ex. i hafsvattnet, så borde dessa ämnen, i hvilka kol, väte och syre ingå närmelsevis i samma mängder som i kolhydraten, hvilka vidare innehålla ända till 2% kväfve, dessutom fosfor och ofta nog svafvel, om ock endast i ringa mängd, vara tjänliga som näringsmedel för dylika organismer, icke allenast i närheten af flodmynningarna, utan också då de, medföljande hafsströmmarna, föras till aflägsnare och djupare delar af hafsbassinerna; främst kommer här Östersjön i fråga, men däreäst också i Nordsjön samt angränsande delar af Atlantiska hafvet.

Men oberoende af om man, med den allmänna erfarenhet för ögonen att naturen allestädes, för utveckländet af lufsenergin, betjänar sig af allt tillgängligt och för biologiska sönderdelningsprocesser lämpligt material, ansluter sig till denna uppfattning, kan man på följande grunder svårligen förneka de lösta humusämnenäs stora biologiska betydelse. De oxideras dock slutligen — äfven om man antager, att detta sker helt och hållet på oorganisk väg — fullständigt till koldioxid, som i sin tur utgör det råmaterial, hvarur de syntetiskt arbetande organismerna hämta sin kolhalt. Följaktligen lämna de vattenlösliga humusämnenä ett synnerligt viktigt materielt tillskott till assimilationsprocessen hos de vegetabiliska planktonformerna, hvilka med synnerligt stor form- och artrikedom uppträda i hafven och som i sin tur utgöra det nödvändiga villkoret för andra planktonformers existens. Emedan icke obetydliga mängder i hafsvattnet upplöst kolsyra förbrukas för bildning af karbonat, så synas de lösta humusämnenä, åtminstone i vissa delar af världshafven, utgöra en af källorna för ersättande af den där af uppkomna bristen, hvarför de på ett alldeles bestämdt sätt ingripa i den långa räckan af energetiska och biologiska processer, som i stort sedt innefattar kolets kretslopp i naturen.

Ehuru man bör vakta sig för en alltför långtgående generalisering af ofvanstående synpunkter, emedan en stor del af världshafven icke eller endast i obetydlig grad erhålla tillskott af humusämnen genom floderna, så torde likväl, åtminstone hvad beträffar Östersjön, Nordsjön samt andra hafstrayoner med liknande geologiska och geografiska förhållanden, det önskningsmål böra betonas, att *vid de hydrografiska analyserna en större uppmärksamhet borde ägnas de organiska ämnenä i sjö-*

*hafsvattnet* \*), hvilka utan tvifvel i biologiskt hänseende spela en större roll än man hittills varit böjd att antaga.

Hvad de vattenlösta humusämnenäs *geologiska* betydelse beträffar, så är hos företrädarna af denna vetenskap den åsikt allmänt gängse, att de äro synnerligt viktiga som upplösande agens. På grund här af behöfva vi endast i förbigående beröra deras roll i detta hänseende. Redan *Senft* har uppgifvit, att dubbelsilikater af alkalier och alkaliska jordarter, kalkfosfat och järnfosfat sönderdelas och lösas i beröring med humusämnenä. *Meschtschersky* fann, att fint pulveriserad ortoklas i beröring med humusämnenä inom några månader sönderdelas i trädgårdsjord, så att den upptager vatten och afgifver sina beståndsdelar — lättast kisel-syra, lerjord och natron, svårast kali. Humusämnenä antagas härvid blifva oxiderade till kolsyra och vatten, och då detta ej kan ske på bekostnad af i fältpaten förefintligt syre, måste luften härvid spela en roll, hvilken antagligen förmedlas af lägre organismer. Synnerligt lätt inverka de lösliga humussyrorna på mineral, som innehålla järnföreningar och helst ferroföreningar, synnerligen om de förefinnas i sand och grus. Det är, åtminstone hvad Fenno-Scandia beträffar, de basiska eruptiva bergarterna, såsom diabaser, dioriter o. s. v., hvilka lättast undergå förändringar; detta är icke förvånande, då dessa lättare än de sura gneisserna, graniterna etc. falla offer för humussyrornas och sekundärt för den därur bildade kolsyrans angrepp, hvilken i form af bikarbonat upptager de basiska beståndsdelarna hos bergarterna. Enligt skandinaviska geologers uppfattning skulle järnhalten i de järnförändekällornas vatten företrädesvis, om icke uteslutande, härröra från basiska silikater.

Utan att förlora oss i detaljer, kunna vi göra oss följande föreställning om humusämnenäs inverkan som geologiskt agens. Det första angreppet på de friska mineraldelarna är utan tvifvel af rent kemisk natur och riktas på dem af sådana syrerikare och mera acida humussyror, hvilka bildas under rikligare tillgång till luftsyra, såsom t. ex. ur mossan i bergskrefvot och där humusbildande material förekommer i tunnare lager. Vid denna inverkan upptaga humusämnenä baser, hvarefter bakterier begynna gro och utvecklas i deras lösningar. Vid den där af med tillhjälp af luftsytret framkallade oxidationen öfvergå nya mängder humusämnenä i mera oxiderad form, hvilken gör dem ägnade att på vägen mot djupet kraftigare angripa nya mineraldelar och ur dem upptaga baser. Ferrihydroxiden förvandlas likaså under reduktion till ferrosalt, samt under oxidation af en del humusämnenä, hvilka delvis öfvergå i kolsyra, delvis i ammoniak, uti agens, som kraftigt sönderdela silikater. Härunder blifva humussyrorna småningom färglösa, men då dels syrehalten i jordgaserna, dels bakteriernas lifsmöjligheter minskas djupare ned, blir oxidationen sällan så fullständig, att icke organiska ämnen skulle påträffas, t. o. m. i de från betydande djup framkvällande källsprängen.

Klart är att de skildrade processerna icke utesluta en jämsides

\*) Detta uttalades af mig redan år 1902, ehuru jag då icke förfogade öfver samma kraftigare motivering som nu, vid ett af Finska vetenskapsocietens möten, med anledning af en af prof. Th. Homén då lämnad relation öfver de hydrografiska arbetena i Finland.

därmed gående upplösande inverkan af andra kemiskt verkande agens, bland hvilka den ur svafvelkis bildade svafvelsyran i främsta hand bör omnämnas.

Med de vattenlösliga humusämnenas roll som lösningsmedel torde deras geologiska betydelse likväl på långt när icke vara uttömd. Hufvudföremålet för föreliggande undersökning har varit sagda substansers förhållande till ferro- och ferrisalter, och hafva de slutsatser, till hvilka den ledt, gjort det sannolikt, att de på ett synnerligt värksamt sätt spela in vid sjömalmenas (och åtminstone en del myrmalms) bildning, något som härförinnan ej tagits i betraktande. Den på hithörande områden så förtjänte svenske forskaren *Slapf*\*\* säger, att «sjömalmsbildningen ger direkta upplysningar öfver uppkomsten af många den förhistoriska tidens järnmalmslager och fingervisningar öfver bildningssättet af äfven de äldsta bergmalmenas». Och vidare: — — — «En serie af slutsatser leder till det resultatet, att svart- och blodstensmalmer icke kunna hafva varit annat än sjö- och myrmalmsartade utfällningar, hvilkas natur och läge ändrats genom senare invärkningar».

Med dessa uttalanden för ögonen, erhåller frågan om sjö- och myrmalmsbildningen ökad intresse. Då jag nu öfvergår till ett försök att utröna, hvilken roll humusämnena spela för dessa processer, så motser jag visserligen möjligheten, att mina slutsatser icke skola vinna beaktande, men då jag härvid stödjer mig på genom allmän erfarenhet sannolik vordna fakta, så skall väl framträdandet af ett dylikt försök åtminstone anses förklarligt och berättigadt. Dessa fakta äro följande:

1. Hvarhelst lösta ferro- eller ferriföreningar sammanträffa med humusämnen, så äger dem emellan en förening rum, hvarvid kemiska, måhända därjämte ock fysikaliska krafter äro verksamma. Beroende af koncentrationsförhållanden samt närvaran af vissa järnslag sker, sedan ferroföreningarna genom vattenlöst syre, event. under medverkan af mikroorganismer öfvergått i ferriformen, antingen utfällning af ferrihumat, eller förblir det sistnämnda löst i vattnet.

2. De vattenlösliga humusämnena innehålla kol, väte och syre i förhållanden, hvilka icke synnerligt avvika från de högmolekulära kolhydratens, samt därjämte kväfve (i medeltal c:a 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>), fosfor och svafvel, de två sistnämnda i jämförelsevis obetydlig mängd. Dessa humusämnen böra därför, i närvaro af baser, utgöra ett lämpligt närmedium för lägre organismer.

3. Då erfarenheten visar, att naturen, där detta är möjligt, för att förmedla en utveckling af lifsenergin, tillgodogör sig allt tillgängligt material, är det högst antagligt, att järnhumaten i löst, sannolikt också i utfälld form tjäna vissa lägre organismer till näring och af dem sönderdelas i enklare beståndsdelar, hvarvid järnet afskiljes som ferrihydroxid.

4. Det i alla undersökta sjö- och myrmalmer förefintliga organiska kolet (hvilket i 21 sjömalmer varierade mellan 1,09 och 3,74<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, i 11 myrmalmer mellan 0,39 och 4,11<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) härrör af resterande humussyror, hvilka utan svårighet kunna uppvisas.

Ofvanstående sats, af hvika den första, andra och fjärde äro

\*\*\*) Järnkontorets 'annaler 1865, sid. 68, 165.

grundade på vunna försöksresultat, den tredje äger axiomatisk karaktär, innehålla egentligen redan allt hvad som i förevarande hänseende borde sägas. Jag tillåter mig endast att ytterligare beröra ett par omständigheter.

Då jag antager att mikroorganismer utföra järnhumatens förvandling i sjömalm, så måste det tillika anföras, att man ännu icke känner de organismer, hvilka utföra detta arbete och icke ens om de därvid betjäna sig af ferro- eller ferrihumaten. Vissa tecken tyda på att det icke kan vara de vanliga järnbakterierna (*Cladotrix*, *Crenothrix*, *Ferruginea*) hvilka utföra detta arbete. Man kan antaga, att järnhaltigt vatten, som utgjuter sig så djupt under vattenytan, att vågsvallet ej mera förmår värksammare blanda ihop det med sjövattnet i gemen, på grund af sin större tyngd noga åtföljer bottenens ojämnheter och gärna intränger i de öfversta sand- och gruslagren af denna. Under denna långsamma rörelse hinner såväl humatbildning som ock oxidation från ferro- till ferriformen äga rum. En del af ferrihumatet utfälles i bottenlagrens porer, en annan del befinner sig jämte oomvandladt ferrohumat ännu upplöst i långsam rörelse däröfver. Härunder kunna lämpliga organismer, hvilka tillgodogöra sig den organiska delen af humaten och afgifva den obrukbara ferrihydroxiden, få tillfälle att utöfva sin inverkan.

Att organismer förmedla sjömalmsbildningen står redan på grund af malmens struktur utom allt tvifvel, ty man finner hos alla dess former (bön-, penninge-, potatis-malm m. m.) koncentriska ringar med olika färg, hvilka innerst omsluta ett sandkorn. Detta utgjorde sannolikt fästet för den första af dessa med god aptit försedda individer, hvilka framkallat det malmstycke som omsluter sandkornet. Denna organism afsatte omkring sig den del af det tillgängliga substratet det icke kunde använda, nämligen den vattenhaltiga järnoxiden, såsom en rätt betydande «kjökkenmödding», hvilken tillika tjänstgör såsom skydd och bosäte. I denna tager ock undan för undan den talrika afkomman sin bostad, koncentriskt afsättande nya lager af malmen, hvilken småningom växer allt större.

Den knappa tiden hindrar mig att närmare ingå på denna teori för malmbildningen, och hänvisar jag beträffande detaljerna till den utförligare publikationen. Sålänge grundligare insikter saknas, äger hypotesen om humusämnenas viktiga roll vid sjömalmsbildningen — hvilken för öfrigt med små förändringar också kan tillämpas på åtminstone en del myrmalmsbildningar, ett visst berättigande. Kan den framkalla nya undersökningar, hvilka leda till de ifrågavarande processernas klagörande, så har den utan tvifvel varit nyttig, äfven om den därvid, i belysningen af nya, tillkomna fakta, själf skulle visa sig otillräcklig och olämplig.

## Summarisk redogörelse för tillverkningen af och handeln med brännvin i Finland under år 1905.

### I. Tillverkningen af brännvin.

Tillverkning af brännvin har under året 1905 bedrivits i landets samtliga åtta län och utöfvats i enlighet med föreskrifterna i nådiga förordningen af den 9 juni 1892 och ordningsstadgan af den 10 oktober samma år. Tillverkningsskatten har, jämlikt kejsarliga senatens beslut af den 3 januari 1905 och stadgandet i nådiga förordningen af den 26 juli 1905 uppdebiterats med 85 penni för hvarje liter af normalstyrka.

Tillverkningens myckenhet under år 1905, äfvensom fördelningen af densamma på de särskilda länen, framgår af följande sammanställning, som jämväl angifver bränneriernas antal:

L ä n	Antal igångvarande brännerier	Produktionens myckenhet; liter af normalstyrka	Procent af hela produktionen
Åbo och Björneborgs län . . . . .	11	2 166 701,04	26,27
Nylands län . . . . .	4	1 930 103,44	23,40
Tavastehus län . . . . .	3	1 427 599,59	17,32
Vasa län . . . . .	3	988 937,98	12,00
S:t Michels län . . . . .	3	921 432,44	11,17
Kuopio län . . . . .	2	461 005,12	5,59
Viborgs län . . . . .	1	185 178,05	2,24
Uleåborgs län . . . . .	1	165 949,02	2,01
Summa	28	8 246 906,68	100,00

Divideras den tillverkade myckenheten 8 246 906,68 liter med bränneriernas antal, fås såsom årlig medeltillverkning vid hvarje bränneri 294,532,38 liter. Från detta medeltal afvek det producerade literalet vid

de skilda brännerierna likväl ansenligt och uppgick högst till 1 046 028,52 liter vid Hyvinge fabrik i Nylands län och lägst till 55 468,60 liter vid Kuopio aktiebolags ångbränneri i Kuopio län.

Grupperar man brännerierna efter tillverkningens omfång, finner man att de flesta eller 9 st. producerat emellan 100 000 och 200 000 liter; 7 hafva tillverkat emellan 400 000 och 500 000; 4 bränneriers produktion ligger emellan 200 000 och 300 000; 3 hafva att uppvisa ett tillverkningskvantum liggande emellan 300 000 och 400 000, och lika många brännerier finner man i gruppen under 100 000 liter. Endast 2 brännerier, hvilka tillika fabricera pressjäst, hafva att uppvisa en högre årsproduktion än något af de föregående, hvilket allt närmast framgår ur följande sammanställning:

Tillverkningsbeloppet, liter à 50 %							Summa brännerier
under 100 000	100 000—200 000	200 000—300 000	300 000—400 000	400 000—500 000	600 000—700 000	öfver 1 000 000	
3 st.	9 st.	4 st.	3 st.	7 st.	1 st.	1 st.	28
Raumo ångbränneri invid Raumo stad;	K. Jakovleffs br. i Viborg; Amalienborgs bränneri i S:t Marie socken;	S:t Michels spritvaru akt. bol. br. i S:t Michel;	Aura nya ångbr. i Åbo stad;	Lundo br. i Lundo socken;	Nåäs spritfabriks akt. b. Virala br. i Janakkala socken.	Hyvinge fabr. akt. bol. br. i Nurmi-järvisocken.	
Björneborgs bränneri invid Björneborgs stad;	Nådendals ångbränneri i Nådendal; Nådendalsnya ångbränneri i Nådendal;	Miller & Pulkkinens br. i S:t Michel;	Kiala akt. bol. br. i Borgå stad;	F. W. Petrell i br. i Björneborgsstad; Kiala akt. bol. för jordbruk o. industri br. i Borgå socken;			
Kuopio aktiebolags bränneri invid Kuopio stad.	Viktor Sjömans bränneri i Björneborg;	Långviks ångbr. invid Vasa;	Tammerfors ångbr. bol. br. i Tammerfors stad.	Lahtis br. bol. br. i Hollola socken; Heinola br. i Heinola stad; Pohjola ångbr. akt. bol. br. invid Vasa; G. Ranius arfv. br. i Kuopio.			
	F. W. Petrell II bränneri i Björneborg;	Gamla Karleby ångbr. akt. bol. br. invid Gamla Karleby.					
	Mariefors br. i Thusby socken;						
	Maikkula bränneri i Uleåborg;						
	Nystads ångbr. i Nystad.						

Af dessa 28 brännerier äro 10 belägna på landet och 18 i eller invid städer,

Till jämförelse meddelas följande uppgifter beträffande bränneriernas i landet verksamhet under de närmast gångna tio åren:

Tillverkningsår	Antal igångvarande brännerier	Årsproduktions myckenhet; liter à 50 %	Medeltillverkning per bränneri
1896 . . . . .	27	6 076 905,60	225 072,44
1897 . . . . .	31	8 311 694,38	268 119,17
1898 . . . . .	26	6 768 286,79	260 318,72
1899 . . . . .	28	8 598 305,93	307 982,35
1900 . . . . .	29	10 017 696,78	345 437,82
1901 . . . . .	26	7 682 486,09	295 480,23
1902 . . . . .	25	6 518 554,45	260 742,18
1903 . . . . .	24	6 062 997,81	252 624,90
1904 . . . . .	23	6 465 099,04	281 091,26
1905 . . . . .	28	8 246 906,68	294 532,38

Ovanstående sammanställning utvisar att brännvinsproduktionen åter tilltagit sedan den år 1903 uppnått sin lägsta nivå under de senast gångna tio åren. Denna stegring torde dock enligt all sannolikhet icke härflutit ur ett verkligt behof utan fastmer varit föranledd af osäkerhet huruvida någon tillverkning under året 1906 alls kunde varda tillåten, samt deraf beroende åstundan att vid årsskiftet hafva på lager nödig mängd råsprit för destilleringsverkens behof.

Här må äfven framhållas att 27 brännerier producerat det med statsverket kontraherade beloppet brännvin. Men att ett bränneri, det i Raumo stad, haft en undertillverkning af 12 725,43 liter, föranledd af brännmästarens plötsliga insjuknande och tillverkningens afstannande för en hel vecka innan annan arbetsledare hunnit anskaffas, hvarom ock öfverkontrollören allaredan gjort anmälan på vederbörlig ort.

Under de tio senaste åren hafva i afseende å förbrukning ur nederlagen uttagits följande myckenheter brännvin af 50 % styrka:

år 1896 . . . . .	6 581 106,64	liter
» 1897 . . . . .	7 626 169,03	»
» 1898 . . . . .	7 836 994,15	»
» 1899 . . . . .	8 470 657,32	»
» 1900 . . . . .	8 516 528,07	»
» 1901 . . . . .	7 472 763,50	»
» 1902 . . . . .	6 579 541,92	»
» 1903 . . . . .	6 782 934,33	»
» 1904 . . . . .	6 695 809,13	»
» 1905 . . . . .	6 922 925,87	»

Enligt de vid brännerierna förda inmäskningsjournalerna hafva följande kvantiteter råämnen inmäskats vid samtliga brännerier under tillverkningsåret 1905;

Torkadt malt af korn . . . . .	1 359 433	kg
» » » råg . . . . .	35 723	»
Summa	1 395 156	kg

Säd till otorkadt malt af korn . . .	1 564 050	kg
» » » » » råg . . .	588 873	»
» » » » » hafra . . .	44 605	»
Summa	2 197 528	kg

Omältad säd: majs . . . . .	6 397 896	kg
» » råg . . . . .	4 012 830	»
» » korn . . . . .	131 400	»
» » bohvete . . . . .	120 679	»
» » ris . . . . .	66 300	»
» » hvete . . . . .	40 856	»
» » hafra . . . . .	37 068	»
» » maltgroddar . . . . .	33 525	»
» » kli . . . . .	24 600	»
Summa	10 865 154	kg

Summa säd 14 457 838 kg.

Dessutom har förbrukats:

potäter . . . . .	10 223	hl
melass (sirap) . . . . .	15 197	»

Reduceras uppgifterna beträffande de särskilda slagen af spannmål från vikt till rymdmätt, erhållas nedanstående kvantiteter:

majs . . . . .	91 313	hl
råg . . . . .	64 409	»
korn . . . . .	49 272	»
hafra . . . . .	1 667	»
bohvete . . . . .	1 946	»
ris . . . . .	947	»
hvete . . . . .	583	»
kli . . . . .	546	»
maltgroddar . . . . .	838	»

Vid denna reduktion har antagits att vikten af en hektoliter är den följande för de särskilda slagen af spannmål:

majs . . . . .	70	kg
råg . . . . .	72	»
korn . . . . .	62	»
hafra . . . . .	49	»
bohvete . . . . .	62	»
ris . . . . .	70	»
kli . . . . .	45	»
maltgroddar . . . . .	40	»
Hvete . . . . .	70	»

Afkomsten af brännvin af de vid de skilda brännerierna använda råmaterialerna har utfallit mycket olika beroende detta hufvudsakligast af råmaterialets art och stärkelsehalt, men äfven i någon mån af arbetsledarens kunnighet och omsorg. Enligt tillgängliga uppgifter uppgår afkomsten till följande litertal, beräknadt efter 100 kilogram säd, hvarvid 1 hektoliter potatis antagits motsvara 20 kilogram sädesvärde, medan melassen, hvaraf användts vid Pohjola bränneri 15 197 kg beräknats äga samma värde som spannmål.

Af 100 kg säd erhöles vid:

Långviks bränneri invid Vasa . . . . .	71,45 liter
Heinola » » Heinola . . . . .	71,08 »
Tammerfors » i Tammerfors . . . . .	69,30 »
Pohjola » » Vasa . . . . .	68,76 »
S:t Michels sprit fabr. aktiebol. br. . . . .	68,25 »
Lundo bränneri akt. bol. br. i Lundo socken . . . . .	67,21 »
Nåäs spritfabr. a. b. br. Mariefors i Thusby socken . . . . .	67,11 »
Nystads br. a. b. br. i Nystad . . . . .	65,90 »
Gamla Karleby br. a. b. br. i Gamla Karleby. . . . .	65,46 »
Miller & Pulkkinens br. i S:t Michel. . . . .	64,54 »
Kiala a. b. br. i Borgå socken . . . . .	64,47 »
» » » stad. . . . .	62,50 »
Nådendals ångbr. a. b. br. vid Nådendal . . . . .	62,25 »
Firman F. W. Petrell I i Björneborg. . . . .	61,61 »
Kuopio a. b. bränneri invid Kuopio. . . . .	60,56 »
Nådendals nya ångbr. a. b. br. invid Nådendal. . . . .	59,71 »
Firman F. W. Petrell II i Björneborg . . . . .	59,11 »
Viktor Sjömans bränneri i » . . . . .	59,01 »
Raumo ångbr. a. b. bränneri i Raumo . . . . .	58,91 »
Amalienborgs a. b. br. i S:t Marie socken . . . . .	58,77 »
Maikkala br. bolags br. i Uleåborg. . . . .	57,21 »
Björneborgs br. a. b. bränneri i Björneborg . . . . .	56,47 »
Aura nya ångbr. a. bol. br. i Åbo . . . . .	54,87 »
Gust. Ranins bränneri i Kuopio. . . . .	48,49 »
Hyvinge pressjästfabrik i Nurmijärvi socken . . . . .	48,33 »
K. Jakovleffs bränneri i Viborg . . . . .	48,21 »
Virala pressjästfabrik i Janakkala socken. . . . .	47,19 »
Lahtis » i Hollola socken. . . . .	30,30 »

## II. Spritfabrikationen.

Antalet s. k. spritfabriker har allt sedan «fabriksbränningen» år 1865 infördes i landet varit anmärkningsvärdt stort, i det att de flesta af landets städer hade att uppvisa en eller flere sådana inrättningar. Verksamheten vid densamma var i början af enklaste slag. Den bestod för det mesta i kallrening af det brännvin, som inköptes från brännerierna.

Destillation af brännvinet, eller fabrikation af ren sprit i egentlig mening, kom blott undantagsvis ifråga, hufvudsakligen af orsak att an-

vändbar destillationsredskap ej blifvit fabriksinnehafvarena beviljad, af fruktan för att dylikt redskap komme att missbrukas till olofliga ändamål. Denna misstro gaf dock med tiden vika och efter år 1878 hafva tidsenligt inrättade spritfabriker, försedda med för ändamålet fullt användbar redskap, blifvit i landet anlagda. Allt fortfarande är dock antalet spritfabriker jämförelsevis stort och uppgår för det närvarande till ej mindre än 40. År 1902 funnos ännu 42 sådana fabriker. Ett färretal af dem, eller högst 12, äro så inrättade att de kunna syssla med destillering i större omfång, de öfriga 28 nöjas fortfarande med hufvudsakligen kallrening af brännvinet. Detaljerna af destilleringsverksamheten framgå ur bilagda tabell N:o 1.

Följande fjorton af landets städer sakna för det närvarande destilleringsverk: Brahestad, Hangö, Idensalmi, Jakobstad, Joensuu, Kajana, Kaskö, Kemi, Kexholm, Kotka, Mariehamn, Nykarleby, Sordavala, Torneå.

## III. Pressjästfabrikationen.

Af rättigheten att under tiden emellan den 1 juni och 15 september utöfva brännvinstillverkning i förening med pressjästfabrikation begagnade sig under år 1905 tre brännerier, nämligen Hyvinge fabrik i Nurmijärvi socken af Nylands län, Virala bränneri i Janakkala socken af Tavastehus län samt Lahtis bränneri invid köpingen af samma namn, jämväl i Tavastehus län.

Afkomsten af ren pressjäst har utgjordt:

vid Hyvinge fabrik. . . . .	299 604 kg.
» Virala » . . . . .	167 364 »
» Lahtis » . . . . .	93 698 »
Summa	560 666 kg

Per 100 kg säd har erhållits:

vid Hyvinge fabrik	48,33 liter brännvin och 13,84 kg jäst
» Virala »	47,19 » » 12,02 » »
» Lahtis »	30,30 » » 6,84 » »

Att tillverkningen af pressjäst vid Lahtis fabrik i strid mot föreskriften i § 45 af Nådiga ordningsstadgan af den 10 oktober 1892 understiger det stadgade minimum af 7 kg jäst per 100 kg säd, med 0,16 kg, är att anmärka och borde detta förhållande göras till föremål för närmare undersökning.

För belysande af verksamheten vid pressjästfabrikerna i landet meddelas följande sammanställning af produktionens myckenhet under senast gångna femårsperiod.

Å r	Totala myckenheten af					
	ren pressjäst, kg			brännvin, liter 50 %		
	Hyvinge	Virala	Lahtis	Hyvinge	Virala	Lahtis
1901	223 956	132 220	103 883	1 006 888,36	663 261,21	389 561,40
1902	235 370	142 393	101 054	941 477,88	605 821,74	471 019,30
1903	244 297	153 600	115 705	888 445,73	642 267,60	457 303,94
1904	273 269	170 607	89 936	950 917	656 450	430 774
1905	299 604	167 364	93 698	1 046 028	657 047	415 229

Å r	Afkkomsten per 100 kg säd af					
	ren pressjäst, kg			brännvin, liter af 50 %		
	Hyvinge	Virala	Lahtis	Hyvinge	Virala	Lahtis
1901	11,94	10,40	9,60	53,68	52,17	36,00
1902	13,08	11,47	8,32	52,32	48,80	38,78
1903	13,85	11,63	8,81	50,36	48,63	34,82
1904	14,00	12,38	7,06	48,73	47,02	33,82
1905	13,84	12,02	6,84	48,33	47,19	30,30

**IV. Statsverkets inkomster af brännvinstillverkningen, från destilleringsverken och för denatureringen af brännvin.**

För det brännvin, som producerats under år 1905, har tillverkare påförts skatt efter 85 penni för hvarje liter af normalstyrka. Däraf följer dock icke att det sålunda debiterade skattebeloppet äfven bör hafva under året influtit i länens ränterier. Tvärtom förekommer vanligen en rätt beaktansvärd differens emellan debiterad skatt och influten sådan, härrörande däraf att producenten efter vanligheten insätter sin vara obeskattad i nederlagsmagasinet, därifrån han uttager det i mån af behof och mot erläggande af skatten. Denna differens påverkas ytterligare däraf att det vid brännerierna denaturerade brännvinet är skattefritt.

Under år 1905 uppgingo de uppdebiterade och i verkligheten influtna skattemedlen till följande belopp:

<i>debiterad skatt</i>	<i>influten skatt</i>
Fmk 7 009 870: 68	Fmk 5 726 678: 66

Enligt lagerjournalerna var behållningen i brännvinsnederlagen:

den 1 januari 1905 . . . . .	1 619 475,23 liter
1905 års tillverkning . . . . .	8 246 906,68 »
	<u>Summa 9 866 381,91 liter</u>

Afdrages härifrån:

Lagerbehållningen den 31 december 1905 . . . . . 2 943 456,04 liter  
Så återstår till förbrukning under år 1905 6 922 925,87 liter

Skatten därå beräknades:

för . . . . 6 737 287,87 liter à 85 penni per liter Fmk 5 726 694; 69  
denaturerade vid bränneri  
» . . . . 185 638,00 » utan skatt  
Summa 6 922 925,87 liter Fmk 5 726 694; 69 \*)

Från destilleringsverken hafva influtit:

Stadgad afgift för bestridande af kontrollkostnaden . Fmk 20 000: —  
D:o d:o à 1 penni per liter ink. brännvin . . . . . » 63 992: 06  
Summa Fmk 83 992: 06

Lägges här till kronans andel i denatureringsavgifterna Fmk 8 881: 34  
Så uppgår statsverkets inkomst under år 1905 till . . » 5 819 552: 06

**V. Kontrollen öfver tillverkningen af och handeln med brännvin.**

Kontrollen öfver brännvinstillverkningen och handeln med denna vara har handhåfts af åtta öfverkontrollörer. Den omedelbara tillsynen öfver bränneriernas verksamhet äfvensom fastställandet af produktionens myckenhet har utöfvats af 28 brännerikontrollörer och lika många vittnen. Under sommarmånaderna hafva varit anställda 8 nederlagskontrollörer.

Mekaniska kontrollapparater hafva icke varit i bruk under år 1905.

Vid destilleringsverken, som voro 40 till antalet, hafva varit anställda 31 kontrollörer.

För utöfvande af tillsyn öfver handeln med brännvin och andra spirituosa voro i landets städer anställda 38 kontrollörer.

**VI. Handeln med brännvin och andra spritdrycker.**

*a. Partihandel.*

Partihandel af den art, som nådiga förordningen af den 9 juni 1892 förutsätter, innefattande jämväl möjlighet till hypotiserande af denna vara, såsom säkerhet för penningelån, har icke utöfvats i landet. Af

\*) Differensen emellan den beräknade och den i verkligheten influtna skatten, uppgående till 16 mark 3 penni, härrör däraf att en del nederlagsjournalers slutlikvid ännu ej blifvit uppgjord.

handlande i Åbo stad ha dock några engrossaffärer i brännvin och andra spirituosa af hufvudsakligen inhemsk tillverkning idkats.

Exporten af brännvin, förnämligast bestående af uppdestilerade finkelrester, till utlandet har varit betydelselös; endast 5 620 liter hafva utskleppats till utlandet.

*b. Minuthandel.*

Minuthandeln med brännvin har i alla af landets städer handhafs af bolag med uppgifvet ändamål att i sedlighetens och nykterhetens intresse ordna och öfvervaka denna detaljhandel inom kommunerna, och hafva bolagen varit till antalet 37.

Angående bolagssystemets omfång inom landet må ännu nämnas:

1:o) att fullständigt monopol på all handel med spirituosa, innefattande ej allenast brännvin utan äfven alla andra brända eller destillerade drycker, varit infördt i 30 städer, nämligen: Brahestad, Ekenäs, Fredrikshamn, Gamlakarleby, Hangö, Heinola, Idensalmi, Jakobstad, Joensuu, Jyväskylä, Kajana, Kaskö, Kemi, Kexholm, Kotka, Kristinestad, Kuopio, Mariehamn, Nikolaistad, Nykarleby, Nystad, Nådendal, Raumo, Sordavala, St Mickel, Tammerfors (från den 1 juni 1905), Tavastehus, Torneå, Uleåborg, Villmanstrand;

2:o) att monopol på handel med brännvin, jämte tillstånd att jämväl försälja andra brända eller destillerade drycker, men utan hinder för andra personer att vinna rättighet till minuthandel med nästnämnda drycker, varit infördt i 5 städer, nämligen: Björneborg, Borgå, Lovisa, Nyslott, Åbo;

3:o) att monopol på handel med brännvin, men ej med andra starka drycker, hvilka till salu hållas af därtill berättigade köpmän, varit infördt i 2 städer, nämligen: Helsingfors, Viborg;

Minuthandel med andra spritvaror än brännvin har handhafs af 82 köpmän, fördelade på landets 37 städer.

En del specialförhållanden angående minuthandeln framgå ur bilaga tabell II.

*c. Utskänknigen.*

En del detaljuppgifter öfver utskänknigen framgå ur tabell III. Särskildt utvisar denna tabell att konsumtionen af spirituosa å utskänkingslokalerna i flertalet af Finlands städer synes hålla sig inom måttliga gränser, i det att den rör sig emellan 0,29 och 1,81 liter per person och år. Ett undantag härifrån göra endast städerna Sordavala (2,52) Lahtis köping (2,34) och Jyväskylä (3,09).

Beträffande de för motarbetande af dryckenskapen organiserade bolagens verksamhet må här nämnas att utskänkingslokaler för de egentliga kroppsarbetarena icke äro inrättade i alla städer. Sådana lokaler saknas nämligen i följande 13 städer:

- Nylands län: Hangö.
- Åbo och Björneborgs län: Mariehamn, Nystad, Raumo.
- Vasa län: Jakobstad, Jyväskylä, Nykarleby.

- Kuopio län: Joensuu.
- Uleåborgs län: Kajana, Kemi.
- Viborgs län: Villmanstrand, Fredrikshamn, Kotka.

**VII. Den årliga förbrukningen af spirituosa till förtäring.**

Den årliga förbrukningen af spirituosa inom landet eller rätteligen den till förtäring disponibla myckenheten däraf kan ej härledas ur tabellerna I, II eller III, emedan många af de där uppförda posterna återfinnas i alla tre tabellerna. Minutförsäljarna, som inköpa sin vara dels direkt från brännerierna, dels också från destilleringsverken, försälja nämligen icke oansenliga mängder till hvarandra och äfven till utskänkarena, hvarigenom många poster blifva dubbelt bokförda utan möjlighet att exakt utreda de verkliga beloppen.

En någorlunda tillförlitlig föreställning om förbrukningens omfång erhålles däremot om till den beskattade inhemska tillverkningen summeras årets import af utländska spirituosa och om från denna summa afdrages myckenheten exporteradt och denatureradt brännvin.

Sålunda erhålles:

Under år 1905 beskattadt brännvin af inhemsk tillverkning . . . . .	6 922 925,87 liter
1905 års import från utlandet:	
konjak . . . . .	594 582 liter
rom . . . . .	59 208 »
arrak . . . . .	71 824 »
whisky . . . . .	17 780 »
likör . . . . .	48 742 » 792 136 »
	<hr/>
Summa	7 715 061,87 liter
Däriifrån afgår:	
Exporteradt brännvin . . . . .	5 620 liter
Denatureradt d:o . . . . .	444 678,65 » 450 298,65 liter

Till förtäring disponibel myckenhet 7 264 763,22 liter

På enhvar af landets 2 857 052 innebyggare (den 31 december 1904) belöpa sig sålunda 2,54 liter spirituosa.

Under de åtta nästförlidna åren har förbrukningen af spirituosa per person efter enahanda beräkningsgrunder uppgått till:

1897 . . . . .	3,11 liter
1898 . . . . .	3,15 »
1899 . . . . .	3,35 »
1900 . . . . .	3,46 »
1901 . . . . .	2,82 »
1902 . . . . .	2,48 »
1903 . . . . .	2,55 »
1904 . . . . .	2,51 »

hvilket utvisar en obetydlig ökning af konsumtionen under år 1905 emot nästföregående året 1904.

Öfvanstående sätt för beräkning af spirituosaafbrukningens omfång har tillämpats så länge sådan kalkyl öfverhufvudtaget blifvit gjord, och har detsamma därför fortfarande bibehållits, ehuru resultatet härigenom utfaller något för högt. I summan för, «till förbrukning disponibel myckenhet», ingår nämligen äfven den sprit, som af landets apotekare förbrukas till beredning af tinkturer, extrakter och andra galeniska präparater. Myckenheten af härtill använd sprit kan väl icke exakt angifvas, men pröfningsvis torde densamma uppgå till minst 75 000 liter finsprit, hvilket motsvarar circa 145 000 liter af 50 <sup>o</sup>/<sub>o</sub> styrka. Tager man denna förbrukning jämväl i betraktande och afdrager densamma från den till förtäring disponibla myckenheten, så kommer denna att nedgå till 7 119 763,22 liter, motsvarande 2,49 liter på enhvar af landets innebyggare.

### VIII. Storstrejken och spirituosaafhandlingen under år 1905.

Att den allmänna, hela landet omfattande arbetsinställelsen, som under namn af storstrejk ägde rum i början af november, eller rättare från den 30 oktober till den 7 november, icke skulle lämna spirituosaaffärerna oberörda, är utan vidare klart. Redan under en längre följd af år, medan ännu normala förhållanden voro rådande i landet, har såsom bekant, en kraftig nykterhetsrörelse, med totalt rusdryksförbud såsom yttersta mål, gjort sig gällande inom en stor del af landets befolkning. Man kunde därför med skäl förutsätta att den, vid tiden för storstrejkens utbrott, rådande upprörda sinnesstämningen komme att leda till demonstrationer af ett eller annat slag mot spiritousoaffärerna. Förloppet af storstrejken blef emellertid jämförelsevis fredligt i fråga om brännerierna och spritfabrikerna, då vederbörande villigt fogade sig i strejkledarens yrkanden att upphöra med sin verksamhet. Vid samtliga igångvarande brännerier inställdes sålunda allt arbete, omfattande ej allenast mäsning och bränning utan äfven maltberedning, från och med den 31 oktober till och med den 7 november, vid en del verk några dagar senare, medförande kännbara förluster för vederbörande ägare. Undantag härifrån utgjorde blott Hyvinge och Virala pressjästfabriker, vid hvilka stagnationen i arbetet var minimal. Om verksamheten vid spritfabrikerna under strejktiden gäller i allmänhet detsamma som anförts om brännerierna.

Mot handeln med spirituosa antog däremot strejkrörelsen något skarpare former. Det var nämligen icke nog med att samtliga försäljningslokaler för dessa drycker höllos stängda under strejktiden och att all utskänkning och servering af alkoholiska drycker, däri maltdrycker jämväl inbegrepos, öfverallt i landet var inställd under samma tid. Detta rusdrycksförbud utsträcktes i särskilda städer godtyckligt utöfver den egentliga strejktiden, och varade olika länge på olika orter. Därutöfver förfvades ännu mångenstädes våldsamerheter mot ifrågavarande lokaler. Allt detta försiggick isynnerhet i södra och sydvästra delarna af landet, men

icke i de mellersta och norra delarna. Härom meddelar öfverkontrollören i Åbo och Björneborgs län bland annat följande:

«Då allmän arbetsinställelse tisdagen den 31 oktober vidtog i Åbo stad, tillstängdes genast alla minuthandels- och utskänkingslokaler och förblefvo otillgängliga för allmänheten intill den 13 november, i enlighet med därom af poliskammaren utfärdad order. Samma 31 oktober förfvades det våld hos aktiebolaget John Cowie, att järnluckorna framför fönstren till firmans vinbutik uppbrötos och fyra stora spegelglasrutor sönderslogos. Äfven skola fönster inslagits i ett par spritvarubutiker. I Nådendal voro liksom i Åbo minuthandeln och utskänkingen stängda från och med den 31 oktober till och med den 13 november, oordningar förekommo däremot icke på orten. I Nystad måste all handel med spritvaror hållas stängd från den 1 till den 16 i samma månad i anseende till strejken och fortsatt oro hos befolkningen».

«I Raumo var all spritvaruhandel inställd från den 30 oktober till den 15 november, så ock för att åstadkomma julfrid från den 16 december till den 2 januari».

«Björneborg äger i Räfsö hamnsamhälle ett hotell med utskänkingsrätt, äfvensom en Björneborgs utskänkingsbolag tillhörig utskänkingslokal. För allmänna strejkens skull och därpå följande orolig tid stängdes i Räfsö såväl hotellet som utskänkingslokalen den 31 oktober. Den 20 november öppnades hotellets rörelse åter, men måste ånyo stängas den 25, enär våld utöfvades medels fönsters insläende och skyltars nedrivande. Utskänkingslokalen darsammastädes hölls af samma orsak tillstängd från den 31 oktober till den 11 januari, men icke desto mindre sönderslogos äfven där i november åtta fönsterrutor».

«I själfva staden Björneborg var all spritvaruhandel såväl i utskänkingsbolagets lokaler som i samtliga värdshus dels af stadsmyndigheterna, dels också af guvernören i länet förbjuden från den 31 oktober till den 20 november».

Från Mariehamn förmäles att den stora arbetsinställelsen föranledde såväl spritvaruminuthandeln som utskänkingens inhiherande från den 31 oktober till den 7 november, hvilken tid genom guvernörens förfogande ytterligare förlängdes till den 14 i samma månad. Oordningar förekommo icke.

Inom städerna i Nylands län var likaledes all utminutering och utskänkning inställd i Helsingfors från den 31 oktober till den 15 november, i Borgå och Lovisa från den 31 oktober till den 17 november, i Ekenäs från samma tid till den 14 november, och i Hangöända till 11 januari. Om uppkomna oroligheter och våldsamerheter förmäles intet.

Enahanda förhållanden hafva i hufvudsak varit rådande i landets öfriga län och städer, med undantag af Viborgs län, i det att all utminutering och utskänkning varit inställd under 2 å 3 veckor efter strejkens början, utan att större oordningar bland befolkningen varit att anteckna.

Från Viborgs läns städer, i hvilka jämväl utminutering och utskänkning af alla rus- och maltdrycker under längre eller kortare tid var inhiherad, förmäles om våldsamma tilldragelser på en del orter. Sålunda har å Egebergs hotell vid Imatra hela bufetten med alla där förvarade rusdrycker jämte andra inventarier blifvit totalt förstörda. Och i Kotka

har strejkpersonalen tillstått en vild kalabalik i en af stadens sällskapsklubbar, hvarvid ett stort antal fönster blifvit inslagna, hvilket sistnämnda äfven skett i öfriga värdshus. Med anledning af dessa händelser och till följd af den rådande oron i sinnena har utminuterings och utskänkings aktiebolaget därstädes hållit sina samtliga försäljningslokaler stängda intill den 1 mars 1906.

Slutligen må ännu nämnas att i Helsingfors stad och dess omnejd inträffat händelser af sorglig beskaffenhet såsom följer af att åtkomsten af spirituosa varit omöjliggjord. En del personer synas nämligen ej hafva kunnat eller velat öfvervinna sitt begär efter sagda drycker, utan i brist på annan vara tillfredställt detta begär genom förtäring af brännspirit, hvilken såsom bekant denaturerats med pyridin och oren träspirit. Följderna af denna obetänksamhet hafva ej heller uteblifvit. Uti sju till allmän kännedom komna fall, har nämligen pyridinförgiftning inställt sig och inom mindre än ett dygn ledt till dödlig utgång. Till yrket voro dessa 7 personer utarbetare och drängar. På andra orter hafva sådana fall icke observerats eller kommit till anmälan.

Helsingfors den 31 mars 1906.

*E. Qvist.*

## Redogörelse för denatureringen af sprit i Finland under år 1905.

Genom nådiga förordningen af den 20 februari 1893 angående denaturering af sprit, väcktes såsom bekant en ny industri till lifs i landet. Före denna tidpunkt hade sprit haft blott föga användning till tekniska behof. Ett fåtal ättiksfabriker hade visserligen redan dessförinnan hållits i verksamhet, men på grund af de omgångar, som voro förenade med tillverkningskattens återfående för det använda brännvinet, förde desamma ett tynande lif.

Sedan förenämnda förordning emanerat uppstod omedelbart en liflig industriell verksamhet, hvars omfång närmare framgår af följande tabellariska öfversikt öfver spritförbrukningen till tekniska behof:

Å r	Bränn-sprit	Ättika	Sprittlack och polityr	Eter	Parfym	Summa
1893 . . . .	23 339,21	49 463,76	53 957,10	—	998,51	127 758,38
1894 . . . .	19 817,01	71 727,32	89 963,72	19 878,40	525,39	201 911,84
1895 . . . .	46 617,00	71 519,50	110 984,05	23 094,20	1 535,88	253 750,13
1896 . . . .	51 508,43	79 077,88	132 966,90	35 167,36	2 138,10	300 858,67
1897 . . . .	77 997,84	78 232,19	88 438,82	21 772,80	2 853,34	269 294,99
1898 . . . .	114 408,59	62 745,36	95 003,78	37 111,68	3 785,21	307 700,09
1899 . . . .	157 343,91	74 724,69	98 962,31	31 272,00	5 609,95	367 912,86
1900 . . . .	183 666,75	73 930,99	88 887,42	21 795,20	3 412,90	371 693,26
1901 . . . .	207 775,02	61 819,88	110 908,02	41 678,40	6 190,10	428 371,42
1902 . . . .	168 237,69	65 386,29	116 669,88	31 009,60	4 135,04	385 438,50
1903 . . . .	219 953,40	37 770,31	117 388,67	33 119,20	5 324,58	413 556,16
1904 . . . .	229 352,86	39 661,32	111 864,90	30 072,00	8 021,67	418 972,75
1905 . . . .	237 019,70	33 911,34	124 807,27	38 838,10	10 101,94	444 678,65

Förestående sammanställning lämnar en öfverskådlig bild af denatureringsverksamheten i landet, sådan den gestaltat sig under de tretton nästföregångna åren, och utvisar tillika att förbrukningen af denaturerad sprit i allmänhet varit stadd i jämn om ock långsamt fortgående tillväxt. Undantag härifrån utgöra blott åren 1897 och 1902, hvilka hvardera utvisa en nedgång af förbrukningen mot närmast föregående år. Under

det förra, eller år 1897 står, såsom af ofvanstående sammanställning framgår, nedgången i samband med minskad tillverkning af spritlack och polityr, under det senare härrör densamma åter af minskad förbrukning af brännsprit.

Hvad särskildt vidkommer de olika ändamålen, för hvilka denaturering påkallats, observeras i första kolumnen brännspriten. Förbrukningen af denna vara har under ett hvar af de nio första åren tillvuxit ansevärt, utvisande att brännspriten blifvit en nödvändighetsartikel, som väl försvarar sin plats i den allmänna varukonsumtionen. Anmärkningsvärdt förefaller det därför, att såsom ofvan anförts, året 1902 har att uppvisa en rätt afsevärd minskning i tillverkningen af denna vara. Att med anspråk på tillförlitlighet yttra sig om anledningen till detta förhållande, är naturligtvis vanskligt. Måhända har årets knappa penningtillgång och minskade arbetsförtjänst hos en stor del af befolkningen haft någon del i förbrukningens aftagande. Det förlidna året har däremot åter att uppvisa en icke obetydlig stegring af förbrukningen af denna vara.

För beredning af ättika har förbrukningen af sprit under åren 1894—1902 varit anmärkningsvärdt konstant. Från medeltalet för dessa år, hvilket medeltal uppgår till 69 249 liter brännvin, förekomma afvikelser uppåt och nedåt till belopp af endast bortåt 10 000 liter, utvisande detta att konsumtionen af ättika i landet icke förete några synnerliga variationer. Att förbrukningen af sprit till fabrikation af ättika under de tre sistförlidna åren aftagit med inemot 40 procent, kan under sådant förhållande förefalla anmärkningsvärdt, men kan dock nöjaktigt förklaras därmed att en af de största ättiksfabrikerna i landet icke hållits igång under åren 1903, 1904 och 1905.

Huruvida denna minskning i den inhemska ättiksfabrikationen utjämnats genom ökad import från utlandet, framgår ej med erforderlig tydlighet ur tullstatistiken. Den inhemska spritättikan har nämligen uteslutande användning såsom matättika, medan däremot under rubriken «importerad ättika och ättiksyrelösning» i tullstatistiken innefattas ej allenast mot ättika utan äfven, och kanske förnämligast, ättiksyra till tekniska behof.

För perioden 1899—1904 angifves importen af ättika till följande värden:

år 1899 . . . . .	5 870	mark
» 1900 . . . . .	6 711	»
» 1901 . . . . .	6 604	»
» 1902 . . . . .	6 617	»
» 1903 . . . . .	7 547	»
» 1904 . . . . .	9 899	»

I fråga om förbrukningen af sprit till lack- och polityrberedning företer ofvannämnda sammanställning anmärkningsvärda växlingar. Efter det produktionen af dessa varor under de fyra första åren varit stadd i ofafbruten och liflig tillväxt, inträffade under år 1897 en plötslig nedgång, hvarefter åter en långsam stegring varit att anteckna, utan att dock 1896 års ansevärliga förbrukning ännu uppnåts. Den lifliga tillökningen under den förstnämnda perioden tillskrifves vanligen, och måhända med rätta,

den omständigheten att polityr förmenas hafva haft vidsträckt användning jämväl såsom rusdryck under den tid då terpentindenaturerad vara ännu fanns tillgänglig i handeln. Den plötsliga minskningen under år 1897 skulle då hafva varit en naturlig följd af den i förordningen af den 28 november 1895 påbudna användningen af pyridin såsom denatureringsmedel i stället för terpentinolja, hvarigenom polityren gjorts onjutbar såsom dryck äfven för eljes föga nogräknade smakorgan. År denna förutsättning riktig, hvilket statistiken synes bekräfta, skulle alltså missbruk af polityr till berusningsändamål ej vidare vara att befara, åtminstone så vidt frågan gäller polityr af inhemska tillverkning. Däremot är från utlandet importerad spritlack och polityr icke i samma grad onjutbar som den inhemska varan, på grund af den lindrigare denaturering med endast träsprit, som därstädes i allmänhet är medgifven, och påkallar denna importerade vara därför särskildt beaktande. Enligt tullstyrelsens statistiska uppgifter omfattade importen af spritlack och polityr:

	Från Ryssland	Från utlandet	Summa
år 1893 . . . . .	1 312 kg	2 100 kg	3 412 kg
» 1894 . . . . .	817 »	2 925 »	3 742 »
» 1895 . . . . .	2 564 »	4 617 »	7 181 »
» 1896 . . . . .	843 »	5 504 »	6 347 »
» 1897 . . . . .	6 082 »	7 090 »	13 172 »
» 1898 . . . . .	11 118 »	9 201 »	20 319 »
» 1899 . . . . .	5 126 »	10 199 »	15 525 »
» 1900 . . . . .	5 853 »	9 298 »	15 151 »
» 1901 . . . . .	6 417 »	8 953 »	15 370 »
» 1902 . . . . .	6 468 »	7 726 »	14 194 »
» 1903 . . . . .	3 355 »	7 989 »	11 344 »
» 1904 . . . . .	964 »	9 149 »	10 113 »

För år 1905 äro officiella siffror ännu icke tillgängliga.

Af dessa siffror framgår nu visserligen att importen under de sex första åren, eller från 1893 till och med 1898, varit stadd i ständig tillväxt, att den sedermera eller under åren 1899—1902 varit anmärkningsvärdt konstant, men att den under åren 1903 och 1904 åter något minskats. Vidare finner man att denna import icke heller antagit sådana dimensioner, att varan kunde anses tjäna till rusdrycksbegärets tillfredsställande hos ett nämnvärt antal af landets innebyggare.

Förbrukningen af sprit till beredning af eter har under de gångna åren hållit sig någorlunda konstant, hvilket utvisar att produktion och konsumtion hålla hvarandra i jämnvikt.

Vidkommande slutligen förbrukningen af sprit till beredning af parfym, finner man ur ofvanstående sammanställning att användningen af sprit äfven för detta behof småningom ökats. Men de för detta ändamål använda spritpartierna äro dock så obetydliga att de i praktiskt afseende kunna lämnas obeaktade, så vidt nämligen frågan gäller aktgifvande på tilläfvetyrs förekommande missbruk af parfym till berusningsändamål.

Närslutna tabell N:o 1 öfver verkställd denaturering af sprit under år 1905 är afsedd att lämna en öfverskådlig bild af denatureringens omfång i landets skilda län och städer, af ändamålet för hvilket denaturering verkställts äfvensom af antalet rättighetsinnehafvare. Ur denna tabell, som bland annat utvisar att hela den myckenhet brännvin af 50 % styrka, som underkastas denaturering, uppgått till 444 678,65 liter, kunna en del mera i detalj gående förhållanden härledas och må i sådant afseende framhållas följande:

Denatureringsrättighet har under år 1905 varit medgifven åt 29 särskilda yrkesidkare eller bolag, däraf i:

Nylands län . . . . .	13
Åbo och Björneborgs län . . . . .	6
Viborgs län . . . . .	4
Tavastehus län . . . . .	3
Kuopio län . . . . .	1
Vasa län . . . . .	2

Summa 29

Denaturering har verkställts i 13 särskilda denatureringsdistrikt och handhafs i ett hvar af dem af en kontrollant och ett vittne, hvilkas arbetsomfång och uppburna godtgörelse belysas af följande tabell:

Kontrollantsdistrikt	Antal denatureringsställen	Antal förrättningar	Denature-radt brännvin liter à 50 % styrka	Kontrollants- och vittnesarvoden			
				In summa		Per förrättning	
				Fmk	p.	Fmk	p.
Helsingfors stad . . . . .	10	93	117 056,34	4 102	35	44	11
Ekenäs » . . . . .	1	53	49 712,40	750	—	14	15
Borgå » . . . . .	1	2	3 907,20	195	36	97	68
Åbo » . . . . .	4	32	29 208,46	1 460	42	45	64
Björneborgs » . . . . .	2	8	13 523,61	676	18	84	52
Viborgs » . . . . .	4	7	17 160,37 *)	827	43	118	20
Kuopio » . . . . .	1	3	8 990,00	449	50	149	83
Nikolaistad . . . . .	1	7	9 426,60	471	33	67	33
D:o Brändö . . . . .	1	3	1 022,57	51	13	17	04
Tavastehus stad . . . . .	1	2	10 122,98	506	15	253	07
Tammerfors » . . . . .	1	4	9 488,00	474	40	118	60
Lahtis köping . . . . .	1	4	12 699,12	634	96	158	74
Hyvinge fabrik i Nurmi-järvi socken . . . . .	1	74	162 361,00	1 120	83	15	14
Summa	29	292	444 678,65	11 720	04	40	14

\*) Häre ingå 611,78 liter i beslag taget brännvin för hvilket beräknats hvarken skatt eller denaturerings afgift.

Enligt föreskriften § 18 mom. 1 och 3 i gällande förordning angående denaturering af sprit tillkommer kontrollant såsom arvode fyra penni för hvarje liter brännvin af normalstyrka som af honom denaturerats, och vittnet en penni för enahanda belopp; dock att arvodet för kalenderår till hvardera ej må öfverstiga ett visst maximibelopp, som handels- och industriexpeditionen äger fastställa. Uti cirkulär af den 16 maj 1893 fastställde expeditionen detta maximibelopp för år till 600 mk åt kontrollanten och 150 mk åt vittnet, och har denna bestämning varit gällande äfven under år 1905.

I anseende därtill att denatureringen vid Hyvinge tekno-kemiska fabrik från och med år 1899 så betydligt ökats, att det fastställda arvodet ej mer kunde anses utgöra skälig godtgörelse för kontrollpersonalens arbete, höjdes dessa arvoden vid Hyvinge fabrik, genom handels- och industriexpeditionens förfogande af den 11 september 1900, med 300 mk åt kontrollanten och 150 mk åt vittnet, sålunda att, då det denaturerade brännvinets litertal komme att öfverstiga 150 000, hvarje liter därutöfver skulle godtgöras med 2 penni till kontrollanten och 1 penni åt vittnet, dock icke för mer än 165 000 liter, hvarefter all vidare ersättning borde upphöra. Denna arvodesförhöjning, som under åren 1900 och 1901 äfven uppbars af kontrollpersonalen vid berörda fabrik, kom under åren 1902 och 1903 densamma icke till del, då denatureringen därstädes understeg det fastställda minimibeloppet af 150 000 liter.

För åren 1904 och 1905 har föreskriften härom åter tillämpats, då den denaturerade spritens myckenhet öfversteg det änberörda minimibeloppet af 150 000 liter.

Tillverkningskatten, som dels afförts ur bränneriernas afräkningslängder för denaturerad brännvin, dels restituerats åt rättighetsinnehafvarena, uppgick för år 1905 till följande belopp:

vid bränneri, hvarvid skatten afförts ur nederlagsjournalen för . . . . .	185 638,00 liter à 85 p. pr liter	Fmk 157 792: 30
på annat ställe, hvarvid skatten restituerats för 258 428,87 » » 85 » . . . . .		» 219 664: 54
i beslag taget brännvin utan skatt . . . . .	611,78 »	
Summa	444 678,65 liter	Fmk 377 456: 84

Af denna summa hafva disponerats:

Till arvoden åt kontrollpersonalen . . . . .	Fmk 11 720: 04
» fördelning emellan rättighetsinnehafvare . . . . .	» 356 855: 46
Statsverkets andel i denatureringsafgifterna . . . . .	» 8 881: 34

Summa Fmk 377 456: 84

Af förenämnda myckenhet denaturerad sprit har producerats:

Brännsprit . . . . .	c:a 140 000 liter à 85—96 % styrka
Ättika . . . . .	» 125 000 » » 10—12 » »
Polityr . . . . .	» 30 000 »
Parfymmer . . . . .	» 4 200 »
Spritolack . . . . .	» 39 000 kg
Eter . . . . .	» 11 115 »

Af de särskilda slagen denaturerad sprit är det brännspriten som enligt sin natur och sitt ändamål får den vidsträcktaste spridning bland alla lager af befolkningen. Under sådant förhållande och då möjligheten af densamma renaturering och missbrukande till berusningsändamål icke är helt och hållet utesluten, har handeln med denna vara städse gjorts till föremål för särskild uppmärksamhet från min sida.

Här ofvan har jag framhållit att förbrukningen af brännsprit under de nio första åren af denatureringslagens giltighetstid varit stadd i jämn och gradvis fortgående tillväxt, men att året 1902 utgjordt ett undantag från denna regel i det att förbrukningen af brännsprit under sagda år icke allenast icke tilltagit utan tvärtom aftagit i afsevärd myckenhet. Åren 1903, 1904 och 1905 hafva däremot åter haft att uppvisa tillväxt. Angående anledningen till det undantag året 1902 företett, kan intet med visshet sägas. Måhända har arbetsbristen och penningknappheten under sagda år i sin mån minskat köpförmågan hos en del af befolkningen och därigenom bidragit till förbrukningens aftagande. Frågan om anledningen härtill har dock föga intresse, men så mycket större betydelse har själfva minskningen, isynnerhet för dem, som på grund af tjänstebefattning hafva att med uppmärksamhet iakttaga dylika växlingars inträdande.

Det faktum, att brännspriftförbrukningen under år 1902 aftagit, ådagalägger nämligen otvetydigt att denna vara icke, eller åtminstone icke allmänt, missbrukats till berusningsändamål, ty skulle sådant hafva ägt rum, så hade äfven sagda år tvifvelsutant haft att uppvisa ökning i stället för minskning. Men om det också är ådagalagd att *allmänt* missbruk ej förekommit, kunde dock *lokalt* sådant hafva ägt rum, och har jag förden skull i likhet med hvad härförinnan varit öfligt, upprättat tabellen N:o II, hvilken utvisar myckenheten brännsprit, som rättighetsinnehafvarena sändt till rekvirenterna i de särskilda städerna, äfvensom förhållandet emellan myckenheten inköpt brännsprit och folkmängden i städerna. Primäruppgifterna härstamma från vederbörande kontrollanter, hvilka hämtat dem ur denatureringsböckerna.

Ur denna tabell framgår vidare, att brännspriten förnämsta afnämare äro landets apotekare och drogister, hvilka inköpt sammanlagt 153 440 liter. Därefter följa utminuteringsbolagen, hvilkas konsumtion uppgår till 45 031. Till särskilda yrken hafva förbrukats 23 640 och i vetenskapliga institutioner hafva funnit användning 3 206 liter.

Här kan förtjäna framhållas att landets apotekare och drogister allt sedan denatureringslagens tillkomst hållit brännsprit till salu i minut, men att deras rätt till sådan handel ej varit obestriddig. Rättsfrågan härom

har under det förlidna året, genom kejsrerliga senatens beslut af den 16 augusti 1905 blifvit afgjord därhän, att innehafvare af apotek och droghandel berättigats att idka handel med brännsprit.

Hvilken del apotekarena och drogisterna å ena sidan och utminuteringsbolagen å den andra under de senaste tolf åren tagit i förbrukningen och försäljningen af brännsprit framgår af följande sammanställning öfver af dem inköpt myckenhet af varan, angifven i liter af normalstyrka:

	Apotekare och drogister	Utminuteringsbolag
År 1893 . . . . .	8 532 liter	8 646 liter
» 1894 . . . . .	11 983 »	5 291 »
» 1895 . . . . .	22 664 »	7 732 »
» 1896 . . . . .	31 501 »	9 096 »
» 1897 . . . . .	47 250 »	15 702 »
» 1898 . . . . .	77 285 »	24 555 »
» 1899 . . . . .	114 044 »	26 305 »
» 1900 . . . . .	106 786 »	35 193 »
» 1901 . . . . .	107 109 »	48 044 »
» 1902 . . . . .	102 769 »	48 883 »
» 1903 . . . . .	123 699 »	46 093 »
» 1904 . . . . .	143 957 »	35 714 »
» 1905 . . . . .	153 440 »	45 031 »

Den myckenhet brännsprit, som rekvirerats till landskommuner, uppgick sammanlagdt till 22 510 liter. Fördelas detta parti på de 92 rekvirenterna, så belöpa sig c:a 245 liter på enhvar af dem. Bilagda tabell N:o III utvisar att flertalet af rekvirenterna utgöras af landsapotekare, men att bland dem också förekomma åtta bruksförvaltningar och handtverkerier, äfvensom ett sanatorium. Dessa sistnämndas förbrukning af brännsprit är delvis icke obetydlig, men kan dock förklaras genom den omständigheten, att vid dessa inrättningar säkert finnes användning för denna vara till det med densamma afsedda ändamålet. Hvad beträffar apotekarena, har flertalet af dem stannat långt under berörda medeltal. Åtta hafva öfverskridit detsamma med en obetydlighet, men tolf hafva inköpt däraf något mera än hvad som kan antagas vara erforderligt för eget bruk. Sannolikt synes därför vara att de förtryttat varan till hugade afnämare, hvartill de ju numera äro fullt berättigade. Myckenheterna äro ej heller så betydande att de skulle väcka misstankar om olöflig användning af den försälda brännspriten, isynnerhet som de tolf apotekare, hvilka anmärkningen här gäller, utöfva sin verksamhet i landsorter, som dels äro tätt bebyggda och befolkade, dels också undar någon tid af året besökas af tillfälliga beboare, de där kunna antagas förbruka brännsprit till kokning eller annan uppvärmning i större mängd.

Till denaturering af förenämnda parti brännsprit hafva författningens enligt användts 3 081 liter af träsprit-pyridinblandningen, innehållande 2 370 liter af det förra och 711 liter af det senare ämnet, och hafva hvardera dessa materialier hämtats från Tyskland.

För denatureringen af de särskilda slagen af yrkessprit hafva användts 1 017 liter ättiksyrehydrat, 624 liter pyridin, 5 825 liter råeter och 151 liter diverse eteriska oljor.

Det af handels- och industriexpeditionen den 16 maj 1893 till vederbörande kontrollanter och vittnen utfärdade cirkuläret, innefattande särskilda föreskrifter angående tillämpningen af denaturerinslagen i en del detaljfrågor, har under år 1905 noga iakttagits.

Det allmänna denatureringsmedlets tvenne beståndsdelar, träspriten och pyridinen, hafva blifvit vid särskilda tillfällen af mig undersökta och därvid befunnits till sin beskaffenhet motsvara föreskrifterna angående dessa medels sammansättning och egenskaper.

Helsingfors den 17 februari 1906.

*E. Qvist.*

## Om portlandcementets sammansättning.

Af *T. Hirn.*

Föredrag hållet vid finska kemistsamfundet den 20 april 1906.

Medan fabrikationen af portlandcementet, det bästa och mest använda hydrauliska bindemedel vår tid känner till, genom den ständigt ökade konsumtionen och till följd af de moderna arbetsmetoderna tagit ett enormt uppsving, hafva de kemiska processer, hvilka äga rum vid cementets bränning, lagring och bindning, i årtionden varit inhöljda i det mest ogenomträngliga dunkel. Ännu i våra dagar, då omkring 90 år förflutit sedan de första allvarliga och på vetenskaplig grund hvilande cementundersökningarna begyntes, måste det fortfarande medges, att det hufvudsakligen är den praktiska erfarenheten som lär cementteknikern huru en vara af hög kvalitet skall tillverkas och användas, under det han i det hela taget svärfvar i okunnighet om cementets inre byggnad eller «konstitution» om ett sådant uttryck får begagnas. Orsakerna härtill äro af mångahanda slag, men den hufvudsakliga grunden till ofvannämnda sakförhållande måste dock sökas i den omständigheten, att portlandcementet icke är en enhetlig substans, utan innehåller flere olika beståndsdelar, hvilka man icke kunnat isolera i rent tillstånd och sålunda göra dem tillgängliga för den kemiska analysen. Å andra sidan har åter den motsatta vägen, den syntetiska, erjudit alldeles ofantliga svårigheter på grund af de höga temperaturer, hvilka måste komma till användning för att man skall få utgångsmaterialen, kalk och lera, att fullständigt reagera med hvarandra, om dessa material näml. äro af möjligast ren beskaffenhet. De härtills gjorda erfarenheterna låta en förmoda, att det öfver hufvud skall blifva ytterst svårt att lösa problemet genom enbart kemiska metoder, och om vi i våra dagar hafva kommit så långt, att vi kunna ange en viss sammansättning som den i hög grad sannolika, eller om vi, försiktigare sagt, numera endast hafva att välja mellan ett fåtal teorier, så hafva vi härför att tacka den omständigheten, att andra metoder, isynnerhet den petrografiska, kommit de kemiska undersökningarna till hjälp.

Hvad de tidigare arbetena vidkommer, så är att märka, att de ofta hänförde sig äfven till andra hydrauliska bindemedel än portlandcement, emedan begreppet portlandcement först senare blifvit distinkt definieradt. Detta jämte andra orsaker gjorde, att nära nog hvarje forskare, som sysselsatte sig med cementproblemet, uppställde sin egen hypotes om både sammansättningen hos klinkern och de processer som

försiggå, då cementmjölet stelnar eller binder genom vattnets inverkan. Då härtill kommer att de erhållna resultaten merändels äro publicerade i olika och delvis ganska svårt tillgängliga tidskrifter och därför icke alltid blifvit tillräckligt kända, kan man icke förväna sig öfver att cementets kemi råkat i misskredit. Äfven i de nyaste handböckerna i hvilka den maskinella sidan af fabrikationen blifvit på ett uttömmande och mönstergillt sätt behandlad, negligeras den kemiska sidan nära nog fullständigt, om man näml. icke medräknar de utläggningar, hvilka hänföra sig till sammansättningen hos råmaterialen.

Riktat man sin blick tillbaka mot de tider, då de konstgjorda hydrauliska bindemedlen först kommo till användning, så finner man att både de professionella kemisterna och naturligtvis i ännu högre grad ingenjörerna voro så godt som helt och hållet okunniga om dessa bindemedels sammansättning. Den berömde Smeaton, som år 1756 återuppbyggde Eddystone's fyrbåk och som var den förste som använde ett konstgjordt cement, var så till vida ett undantag, att han visste att för bränning af hydraulisk kalk endast lämpade sig kalksten, hvilken vid behandling med syror gaf en olöslig lerartad återstod. Då Smeaton emellertid icke åtnjöt något anseende som kemist, ehuru han var en duktig ingenjör, funno hans åsikter under långa tider icke något beaktande och råkade snart i glömska. Däremot hyllades i årtionden en af svensken Bergman uppställd teori, enligt hvilken de hydrauliska egenskaperna hos vissa kalksorter skulle äga sin grund i en halt af mangan. Någon förklaring öfver de i kalken förmodade manganföreningarnas natur eller reaktionerna vid hydratiseringen kunde naturligtvis icke gifvas, och ehuru en och annan redan tidigt trodde sig finna att ett stort antal hydrauliska kalker voro manganfria, så vågade man först på grund af Saussures analyser antaga att äfven leran kunde meddela åt kalken hydrauliska egenskaper. Definitivt vederlades emellertid den Bergmanska teorin först 1818 af fransmannen Vicat, som undersökte 183 hydrauliska kalker och fann att alla dessa voro brända ur lerhaltig kalksten, och bevisade att ur hvarje kalksten, som har en tillräcklig lerhalt, äfven ett användbart vattenmurbruk kan tillverkas. Vicat brände äfven konstgjorda blandningar af manganfri kalk och lera och erhöll härvid lika goda resultat som vid användning af naturlig lerhaltig kalksten. I likhet med en af sina landsmän Collet-Descotill ansåg han att af lerans beståndsdelar kiselsyran spelade den viktigaste rollen vid hårdnandet.

Hvad den tekniska sidan vidkommer, så har man att notera ett viktigt framsteg i uppfinningen af Romaucementet genom Parker 1796. Denne brände lerhaltiga, njurformiga kalkstensbollar, hvilka i stor myckenhet förekomma i vissa trakter af Thamesflodens stränder, vid så hög temperatur, att produkten, ehuru ännu icke sammansintrad, dock icke mera släckte sig med vatten, utan måste malas i likhet med det senare uppfunna portlandcementet för att kunna användas. Om också romaucementet aldrig kunnat upptaga konkurrensen med portlandcementet då det gällt stor hållfasthet, har dess framställning dock ingalunda dött ut, utan bedrifves densamma ännu på flere orter till följd af att fabrikationen genom den lägre bränningstemperaturen blir billigare, hvartill äfven ännu bidrager den omständigheten att malningen efter bränningen icke

erbjuder så stora svårigheter som vid fabrikation af det ända till sintring brända portlandcementet.

Den man som till först brände en blandning af kalk- och lerhaltiga material ända till sintring, och som sålunda erhöll verkligt portlandcement, var, såsom bekant, Joseph Aspdin från Leeds. Det var äfven han som gaf produkten dess namn på grund af likheten med en oolitisk kalksten, som anträffas på ön Portland. Aspdin erhöll sitt patent år 1824. Från denna tid utvecklade sig småningom cementindustrin i England på rent empirisk bas till en sådan blomstring, att detta land i årtionden behärskade världsmarknaden. Vida senare uppnådde fabrikationen en större betydelse i Frankrike och Tyskland, där man emellertid icke länge nöjde sig med blotta fabrikerfarenheter, utan begynte söka efter ett samband mellan de hydrauliska bindemedlets kemiska sammansättning och de egenskaper, hvilka betinga deras användning i praktiken.

I Frankrike bekräftades Vicat's resultat af Bertier, hvilken äfven försökte sig på synteser af kalciumsilikat ehuru utan resultat. Han upphettade krita med kolloidal kiselsyra, men försöken strandade förmodligen på grund af att den erforderliga höga temperaturen icke kunde uppnås. Den i reaktionsprodukten kvarblifna obundna kalken sökte Bertier aflägsna genom uttvättning med vatten, emedan man då ännu icke kände till att äfven kalciumsilikaten genom en dylik behandling sönderdelas. Återstoden måste sålunda hafva en olika sammansättning allt efter urlakningens intensitet. Bertier kom till en formel  $2\text{Ca O} \cdot 3\text{Si O}_2$ , hvilken förening han asnåg utgöra det både i cement och hydraulisk kalk verksamma silikatet. Ur vår nuvarande ståndpunkt kan man naturligtvis icke tillmäta denna formel något värde; däremot fann redan Bertier, att kalk och lerbjord ingå med hvarandra en förening, som genom vattnets inverkan fullständigt sönderdelas.

I medlet af femtioalet publicerade Rivot och Chatoney resultaten af ett ytterst mödosamt arbete öfver engelska portlandcement, hvarvid likaledes öfverskottet af kalk aflägsnades genom urlakning. Af skäl som ofvan blifvit anförda kan man emellertid icke heller i detta fall fästa något afseende vid den så erhållna återstodens sammansättning. Rivot och Chatoney ansågo de verksamma beståndsdelarna vara  $2\text{Ca O} \cdot \text{Si O}_2$  samt  $3\text{Ca O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Hårdnandet skulle bero på en enkel hydratation som hos gipsen, hvarvid silikatet skulle upptaga 3 och hos hastigtbindande cement tillochmed 6 mol. kristallvatten. Denna hypotes måste som sagt numera betraktas som en ren fantasi, och jag har omnämnt densamma endast därför, att den varit den allmännast hyllade åsikten i Frankrike under 30 år, tills Le Chateliers arbeten år 1887 begynte sprida nytt ljus öfver hithörande frågor.

Bland syntetiska arbeten i Frankrike från det sista århundradets midt eller något senare förtjäna Fremys försök att omnämnas. Denne lyckades framställa ett hydrauliskt aluminat och senare äfven ett par kalciumsilikat, hvilka visserligen icke stelnade enbart för sig, men väl tillsammans med kalk. Försöken resulterade naturligtvis i uppställandet af nya teorier, men då dessa lika litet som Landrins och Mercerons förmodade bilda skola, lämna vi Frankrike och vända uppmärksamheten mot

Tyskland, där under tiden oberoende af de franska undersökningarna en omfattande litteratur om hydrauliska bindemedel uppstått.

Den med Vicat samtida märkesmannen på tysk botten, hette John. Han hade undersökt fogar i gamla murar, hvilka ålder varierade mellan 100 och 600 år, samt ett gammalromerskt murbruk och kommit till det resultat, att luftens kolsyra aldrig binder hela kalkmängden, utan en del af kalken förenar sig kemiskt med en del af kiselsyran, lerjorden eller järnoxiden eller med alla tre substanserna till föreningar, liknande de naturliga jordarterna. I hvilken grad detta i själfva verket är fallet, därom härska ju, såsom bekant, allt ännu olika meningar, men John blef genom dessa sina undersökningar lockad in på cementforskningens område, och resultatet var att han blef öfvertygad om att de kemiska föreningarna mellan kalk, kiselsyra, lerjord och järnoxid, hvilka uppkomma vid bränningen, spela en väsentlig roll vid hårdnandet. Han framställde äfven, oberoende af Vicat, hydrauliska murbruk genom att bränna konstgjorda blandningar af kalk och lera. Tyvärr råkade Johns arbeten snart nästan helt och hållet i glömska.

Efter John uppträdde Fuchs, omkring 10 år senare, med nya, mera originella än väl motiverade hypoteser. De förtjäna ett omnämmande framst där för, att de senare tjänade som underlag åt ingen mindre än Pettenkofer, hvilken såsom bekant äfven sysselsatt sig med cementets sammansättning. I motsats till John och Vicat antog Fuchs att kiselsyran vid bränningen icke förenar sig med kalken, utan endast övergår i en löslig modifikation — huru detta skall kunna försiggå utan att aluminiumsilikatet omsättes i ett i syror lösligt silikat har man svårt att inse — först vid bindningen skulle kiselsyran enligt Fuchs' åsikt reagera med den härtills fria kalken. Enligt Fuchs skulle det icke heller kunna uppkomma ett kalkrikare silikat än  $\text{Ca Si O}_3$  motsvarande sammanställningen hos Wollastoniten.

Ungefär samtidigt med Fuchs arbeten publicerade Sefström sina resultat öfver de försök han gjort i ändamål att syntetisera diverse silikat och aluminat i en blästerugn, där temperaturen kunde stegras ända till platinans smältpunkt. Dessa försök skulle hafva haft en mycket stor bärvidd ifall de blifvit ordentligt slutförda. Men enligt den tidens åsikter var temperaturen alldeles för hög för att de hydrauliska egenskaperna skulle kunnat bibehållas, och Sefström själf brydde sig icke ens om att undersöka de erhållna produkternas förhållande till vatten.

År 1849 blef Pettenkofer, som då var professor i medicinsk kemi i München, men intresserade sig mest för tekniskt-kemiska problem, lockad in på cementforskningens område. Han hade tidigare återupptäckt framställningen af det antika hematinon- och aventuringlaslet och fick nu i uppdrag att taga reda på orsaken till att det engelska portlandcementet i allmänhet hårdnade vida fullständigare och bättre än det dåförtiden i Tyskland tillverkade. Pettenkofer anslöt sig till de åsikter hans forna lärare och mäktiga gynnare mineralogen Fuchs tidigare uttalat och antog att monokalciumsilikatet icke mera vore i stånd att ytterligare reagera med kalk. Man borde därför leda bränningen sålunda, att uppkomsten af en förening mellan  $\text{Ca O}$  och  $\text{Si O}_2$  såvidt möjligt skulle undvikas. Detta kunde enligt hans åsikt ske så, att råblandningen förseddes med

basiska substanser till hvilka kiselsyran vid den höga temperaturen ägde en större frändskap än till kalken. Sådana substanser skulle vara alkalierna, lerjorden och järnoxiden. Vid hårdnandet skulle sedan monokalciumsilikat uppkomma. Man kan mot denna hypotes framkasta den anmärkningen att kalkens ringa frändskap till kiselsyran vid bränningsprocessen är mycket svår att förklara. Pettenkofer trodde att detta berodde på att kalkpartiklarna voro skyddade genom ett lager sintrad lera. Men då borde ju, såsom Winkler senare framhöll, kalciumsilikat och -aluminat bildas.

Om Pettenkofer genom sina tekniska studier i högre grad befördrat äfven den tyska cementindustrin, såsom hans biograf Max Gruber anger så kunna dock hans åsikter om klinkerns sammansättning och de vid bindningen skeende processerna endast hafva ett historiskt intresse.

En vida större betydelse måste tillmätas de arbeten, hvilka Aug. Winkler publicerade 1856, emedan de ledde till en teori, som i stort sett gäller ännu i dag. Enligt Winkler uppkommer det vid bränningen silikat, hvarvid hela kalkmängden bindes. Genom vattnets inverkan sönderfalla dessa silikat i enklare silikat, hvilka upptaga vatten, samt kalciumhydrat. Detta förenar sig sedermera med kolsyra under bildning af karbonat. Winkler betonar uttryckligen att hydratationen hos portlandcement förlöper på annat sätt än hos romacement, om ock till sist i båda fallen samma slutprodukter torde uppkomma. Portlandcement reagerar i motsats till romacement med vatten under knappt märkbar temperaturstegring och kan därför ej innehålla kalk i fritt tillstånd.

Mot Winklers försök kunna ganska graverande anmärkningar göras. Han företog sig nämligen att i likhet med så många andra behandla portlandcementet med vatten för att därigenom urlaka den genom hydratationen uppkomna kalken. Han fann visserligen att man med vatten kunde oafbrutet uttvätta kalk, men trodde att ett stillestånd i sönderdelningen inträdde, då man kommit till föreningarna  $\text{Ca O} \cdot \text{Si O}_2$  och  $\text{Ca O} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3$ . Dessa substanser skulle vara de, hvilka jämte kalciumhydratet ingå i det hårdnade cementet. För att kvantitativt bestämma mängden af  $\text{Ca(OH)}_2$  försökte han en lösning af ammoniumnitrat i absolut alkohol. Äfven använde han redan sockerlösning, hvilket reagens under senare tider åter blifvit försökt, ehuru med ogynnsamt resultat.

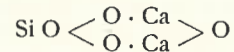
Winkler fick snart en ifrig motståndare i Feichtinger, som ställde sig ungefär på samma ståndpunkt som Fuchs och Pettenkofer, och höll före att kalken i portlandcementet åtminstone till allra största delen skulle förefinnas i fri form. Först vid hårdnandet skulle kalken reagera med kiselsyran och de närvarande silikaten, och den kalk, som ej gick åt vid dessa processer, skulle genom kolsyran överföras i karbonat. De bevis F. anförde till förmån för sin ståndpunkt voro dock långt ifrån bindande och kunna därför lämnas utan afseende.

Cementspecialisterna delade sig äfven senare i tvänna läger. Den ena parten sökte genom anförande af ständigt nya argument bevisa att kalken i portlandcementet vara bunden, medan åter den andra med lika stor ihärdighet framhöll motsatsen. Inom hvardera lägret yppade sig dessutom ett stort antal mer eller mindre individuella uppfattningar, så att de olika teoriernas eller rättare hypotesernas antal växte år för år.

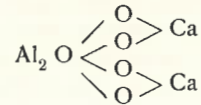
Oskar Schmidt, en modern cementspecialist, uppräknar icke mindre än 28 hypoteser och tillägger att hans sammamställning det oaktadt icke gör anspråk på fullständighet. Att närmare redogöra för alla dessa hypoteser kan naturligtvis icke komma i fråga.

Hvad den viktiga frågan om kalken vidkommer, så finnes det allt ännu kemister, hvilka antaga, att densamma åtminstone delvis ingår i klinkern i fri form. De nyaste resultatet, till hvilka jag senare skall komma, gifva dock vid handen, att ett dylikt antagande numera måste betraktas såsom mindre sannolikt.

Till de mera representativa förkämparne för hypotesen om den fria kalken hör professorn vid den tyska tekniska högskolan i Prag, Zulkowski. Enligt hans åsikt är dock en del af kalken bunden i form af ett basiskt dikalciummetasilikat

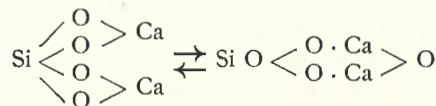


medan en annan del af kalken bildar med lerjorden dikalciumaluminat



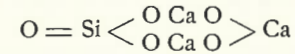
Tages portlandcementets medelkalkhalt i betraktande så skulle den fria kalkens mängd sålunda enl. Z. utgöra åtminstone öfver 10 %.

Zulkowski hade undersökt basisk masugnsslagg och funnit att densamma erhåller alldeles olika egenskaper om densamma i flytande tillstånd hålles i vatten, d. v. s. granuleras, eller om densamma får långsamt afsvauna i luften. I det förra fallet kunde han t. ex. ur substansen med utsp. ättikssyra urlaka 2—3 gånger mera lerjord och ungefär  $\frac{1}{5}$  mera kalk. Medan den långsamt afkylda slaggen efter kort tid plötsligt sönderfaller till ett fint mjöl, ett fenomen, som ofta blifvit observeradt hos felaktigt portlandcement och som tyskarna beteckna med ordet «Zerrieseln», så bildar den granulerade slaggen en om grof sand påminnande massa, hvilken i synnerhet tillsammans med kalk visar utpräglade hydrauliska egenskaper. I detta senare fall antog Zulkowski att den verksamma beståndsdel skulle vara basiskt kalciummetasilikat, hvilket äfven skulle existera i den flytande slaggen. Genom långsam afkyllning skulle denna förening öfvergå i kalciumortosilikat, men öfvergången förhindrades om smältan hastigt bringas att stelna, då atomernas rörlighet minskades.

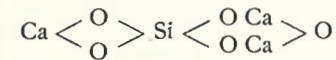


Då enligt Zulkowski ett nära samband existerar mellan basisk masugnsslagg och portlandcement, antog han att äfven det sistnämnda hade det basiska kalciummetasilikatet att tacka för sina hydrauliska egenskaper. Kalkhalten i portlandcement var visserligen betydligt högre

än formeln för kalciummetasilikatet fordrade, och därför, samt på grund af diverse andra orsaker, antog äfven mängden att kiselsyran och kalken bildade med hvarandra trisilikat  $3 \text{Ca O} \cdot \text{Si O}_2$ . Existensen af en dylik förening ansåg Zulkowski emellertid vara i hög grad osannolik, emedan formeln skulle strida emot kiselns fyrvärdhet. Mot detta resonemang har anmärkts att ett trisilikat mycket väl låter försvara sig äfven utan att kisel behöfver äga en annan valens än den allmänt antagna. Ett basiskt silikat skulle t. ex. vara

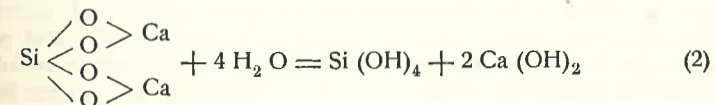
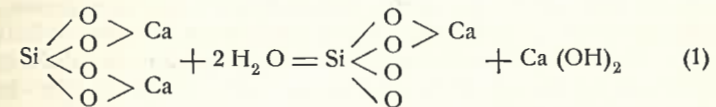


Ur ortokiselsyran kunde följande formel härledes



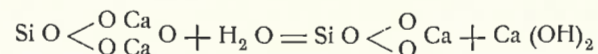
Att Zulkowski genom att upphetta en blandning af 1 mol. kiselsyra med 3 mol. kalk i en vanlig Seger-ugn icke erhöi ett kalciumtrisilikat kan icke betraktas som ett argument mot denna förenings existens. Man kan mycket väl tänka sig att trisilikatet bildas lätt och vid en relat. låg temperatur i cementugnen, emedan materialet ju äfven innehåller lätt-smältande beståndsdelar, hvilka verka som flussmedel.

Bland Zulkowskis syntetiska försök förtjäna hans bemödanden att framställa dikalciummetasilikatet en speciell uppmärksamhet. Både denne och flere andra forskare hade observerat att silikatet  $2 \text{Ca O} \cdot \text{Si O}_2$  hvilket erhålles genom att upphetta motsvarande mängder krita o. kiselsyra till sintring, förekommer i tvenne modifikationer. Den ena erhålles genom långsam afsvalning af den upphettade massan och sönderfaller snart af sig själf till ett fint mjöl samt är i afsaknad af hydrauliska egenskaper, den andra modifikationen fås, om afsvalningen sker möjligast hastigt, och denna substans är en utpräglad «hydraulit». Då Zulkowski genom sina undersökningar öfver glasen funnit att kiselsyran vid höga temperaturer har en tendens att bilda metasilikat och icke ortosilikat, så antog han att denna hydrauliska substans utgöres af dikalciummetasilikat. Genom att bestämma den vattenmängd, som upptages vid hydratationen, sökte han en experimentell bekräftelse för sin hypotes. Ortosilikatet borde reagera med vatten enligt någondera af följande reaktioner



Den första reaktionen syntes Z. osannolik, emedan det vore svårt att förstå, hvarför endast den ena hälften af den symmetriska kalcium-ortosilikatmolekylen skulle reagera med vatten; den andra reaktionen

åter skulle betyda en fullständig sönderdelning och medföra en stor fara hvad hållbarheten vidkommer, emedan ortokiselsyran är en i vatten löslig substans. Vikttillökningen vid reaktionen (1) skulle vara 17,27 % och vid reaktionen (2) 29,46. Då Z. bestämde vikttillökningen hos sin substans efter hydratationen, fann han ett mycket mindre värde. Detta värde skulle bättre motsvara hydratationen hos dikalciummetasilikatet om reaktionen förlöpte på följande sätt:



Den teoretiska vikttillökningen är här 9,45 %. Försökens praktiska utförande erbjödo ofantliga, ja delvis oöfvervinneliga svårigheter. Då kalken och kisselsyran upphettades med hvarandra, var det omöjligt att i en Segerugn eller Deville'sugn åstadkomma en tillräckligt hög temperatur, för att få en smältning till stånd. Endast i enstaka fall kunde blandningen fås ens att sintra, men då produkten icke kunde nog hastigt afkylas, sönderföll massan till största delen. Med den lilla mängd, som höll sig kompakt, utförde Zulkowski nu sina hydratiseringsförsök. Den fint pulveriserade substansen blandades med vatten och formades till små bollar, hvilka hårdnade eller bundo inom loppet af 3 timmar. Därpå sänktes bollarna i vatten och uppnådde där efter en månad en betydande hårdhet. Efter denna tid utfördes en vattenbestämning på så sätt, att materialet pulveriserades fint och torkades öfver svafvelsyra tills vikten blef konstant, hvarpå mjölet infördes i ett glasrör, hvilket glödgades tills vattnet fullständigt utdrifvits. Vattnet absorberades i ett vid röret fäst klorkalciumrör; dettas vikttillökning angaf således vattenmängden i profvet. Försöket angaf 4,06 % vatten, således icke ens hälften af den mängd, som teoretiskt bort erhållas, ifall reationen skulle gått i den af den sistnämnda ekvationen angifna riktningen. Zulkowski förklarar saken så, att substansen i väsentlig grad innehöll det gentemot vatten indifferent ortosilikatet och endast en mindre del metasilikat.

För att komma till ett resultat, som vore mera bevisande, sökte Zulkowski nedbringa massans smältpunkt genom att tillsätta något borsyra. Viktmängderna valdes så, att genom reaktionen skulle erhållas dikalciumsilikat, något monokalciumsilikat samt en mindre mängd af föreningen  $\text{B}_2 \text{O}_3 \cdot 4 \text{Ca O}$ . Genom särskilda försök konstaterades att monokalciumsilikatet icke alls binder vatten, medan däremot det ofvannämnda boratet reagerar med 2 mol. vatten under afspjälkning af halfva kalkmängden.

Under den förutsättning att borsyran, kiselsyran och kalken verkligen fördelade sig så som Zulkowski antog, hvilket emellertid förefaller långt ifrån själfallet, skulle reaktionsprodukten bort upptaga enligt beräkning 7,43 % vatten, i fall dikalciumsilikatet reagerar med 1 mol. vatten. Vid försöket erhöles denna gång en ordentligt ihopsintrad, glasartad produkt, som efter afkylning med vatten icke mera sönderföll. Det finpulveriserade materialet band med vatten utan att uppvärma sig och gaf efter 30 dagar en vattenhalt = 6,97 %. Detta värde var således endast 0,46 % mindre än det teoretiska. På grund här af anser Z. det vara fullkomligt bevisadt att dikalciumsilikatet utgöres af ett metasilikat.

Det återstår ännu att tillägga några ord om det genom reaktionen

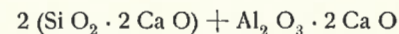
uppkomna kalciummonosilikatet. Detta silikat upptager icke något vatten, men om substansen påverkas af en stor vattenmängd, tilltager dess volym i hög grad, i synnerhet om vattnet försättes med något kalk eller alkali-hydrat. Zulkowski förmodar att just denna volymtillökning har en stor betydelse vid cementets hårdnande. Den volyminösa substansen skulle tränga in i det stelnade cementets porer och åstadkomma ett inre tryck, hvilket skulde verka sammanhållande på hela massan, alldeles på samma sätt som det yttre trycket, åstadkommet t. ex. genom en hydraulisk press, förmår förena fuktiga, pulverformiga substanser till ett sammanhängande helt. Man skulle sålunda hafva att göra en skarp skillnad emellan en inre svällning och en yttre svällning. Denna senare företeelse, vanligen benämnd «drifning», är ju det mest fruktade fenomenet hos ett cement; för att en inre svällning icke äfven skall verka förstörande på cementets yttre volym, så måste sålunda kohessionen inom cementpartiklarna, innan den inre svällningen börjar, redan hafva uppnått en betydande styrka.

Bland de öfriga försöken förtjänar syntesen af dikalciumaluminatet att främst beröras, emedan Zulkowski anser denna substans utgöra en af beståndsdelarna i portlandcement. En blandning af 1 mol. aluminiumhydrat och 2 mol. släckt kalk upphettades i en Segerugn, hvarigenom en ihopsintrad, porslinsartad massa erhöles. Denna visade ingen tendens att sönderfalla. Den pulverformiga substansen reagerade med vatten ovanligt hastigt och erhöle efter en längre tid en enorm hårdhet. Den funna vattenmängden stämde väl öfverens med reaktionen:



En annan gång försattes råblandningen med något borsyra för att sänka smältpunkten. Reaktionsprodukten antogs då innehålla  $\text{B}_2 \text{O}_3 \cdot 2 \text{Ca O}$  samt  $\text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 2 \text{Ca O}$  och  $\text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot \text{Ca O}$ . Både boratets och monokalciumaluminatets förhållande till vatten studerades genom särskilda försök, så att blandningens vikttillökning var lätt att beräkna. Äfven i detta erhöles genom experimentet en bekräftelse på att dikalciumaluminatet verkligen upptager 4 mol. vatten. Angående detta försök är dock att märka att Z. tämligen godtyckligt tilldelar boratet formeln  $\text{B}_2 \text{O}_3 \cdot 2 \text{Ca O}$ . Det existerar ju äfven ett tetraborat  $\text{B}_2 \text{O}_3 \cdot 4 \text{Ca O}$ . Insattes denna formel i räkningarna, så får man alldeles andra värden.

Intressant är Zulkowskis försök att framställa ett mönsterportlandcement ur möjligast rena råmaterial. För detta ändamål blandade han 100 delar Zettlizer kaolin och 126 delar kalk och brände massan ända till stark sintring. Produktens procentiska sammansättning motsvarade i det närmaste



Pulvret band under mycket svag uppvärmning inom  $\frac{1}{4}$  timme och efter  $1\frac{1}{2}$  timme var massan ofantligt hård. Då densamma sedan fick ligga en längre tid under vatten, tilltog hårdheten ytterligare. Vattenbestämningen stämde tillräckligt väl, för att ytterligare bekräfta de resultat, hvilka med de enskilda föreningarna tidigare erhölets. Till sist företog sig Zulkowski att pröfva sina teorier på ett handelscement, tillverkad i Stettin-Züllchow.

På grund af analys beräknade han huru mycket indifferent beståndsdelar detta cement innehöll, och vidare mängden af hvarje hydraulit samt den fria kalken. Sålunda kom han till ett beräknadt värde för det i reaktionen deltagande vattnet och detta värde stämde öfverens med experimenten på 0,2 % när.

Zulkowski antager, såsom nämnt, att portlandcementet innehåller en del af kalken i fritt tillstånd. Nu har man funnit att ett portlandcement, försatt med endast några procent bränd kalk, får den oangenäma egenskapen att svälla eller drifva, och denna omständighet har ofta blifvit anförd såsom ett bevis mot den fria kalken. Z. och många andra hafva då förklarad saken sålunda att kalken skulle befinna sig i dödbränt tillstånd och därför icke mera vore i stånd att reagera med vattnet. På senaste tid har Z. uttryckt sig om den fria kalken sålunda, att denna skulle vara legerad i silikatsmältan eller bilda en fast lösning med den mättade smältan.

Mot Zulkowskis försök hafva i hufvudsak tvenne invändningar blifvit gjorda. Man har näml. funnit att jordalkalisilikaten i hög grad hydrolyseras genom vattnets inverkan, och sönderdelningen är desto fullständigare ju större vattenmängden är. Med olika vattenmängder skulle således alldeles olika realitioner åstadkommas. Zulkowski fäste icke någon större vikt vid vattenmängden, men använde dock alltid endast så mycket därpå att en formbar massa kunde erhållas. Först efter bindningen kommo proffen i beröring med ett större öfverskott af vatten. Frågan är nu den, huruvida de jämförelsevis små variationerna i den vid bindningen närvarande vattenmängden verkligen kunnat hafva en större betydelse, synnerligen som vattnet ju snart öfver gick i en mättad kalciumhydratlösning, hvarigenom hydrolysen tillbakaträngdes. Öfverensstämmelsen vid de olika försöken var äfven så pass stor, att denna första anmärkning icke synes vara af större betydelse.

Den andra anmärkningen gäller kristallvattnet och förefaller mera berättigad. Zulkowski antager alldeles godtyckligt att hela den vattenmängd, som bort gick vid glödnigen, härstammade uteslutande från hydroxylgrupper, utan att alls tänka på möjligheten af kristallvatten. Hans hypoteser fordra därför för att kunna blifva acceptabla en revision af den experimentella bas, på hvilken de blifvit grundade. De experiment, som i detta syfte i framtiden till äfventyrs komma att utföras, skola dock säkert stöta på mycket stora svårigheter. Oafsedt frågan om kristallvattnet, hvilken icke är så lätt att lösa, fordras det ännu bevis för att de genom upphettning af olika blandningar erhållna produkterna verkligen äro enhetliga. Att deras förmåga att upptaga vatten stämmer öfverens med den ena eller andra ektionen kan icke anses vara tillfylles. Så långt har man dock redan kommit att existensen af ett mono- och dikalciumsilikat är ställd utom allt tvifvel. Äfven trikalciumsilikatet har nyligen blifvit framställt. Likaså känner man till fyra olika kalciumaluminat, till dem hör äfven dikalciumaluminatet.

Innan jag öfvergår till de mikroskopiska undersökningarna, hvilka visat sig synnerligen fruktbringande och till hvilka man med skäl ställer stora förhoppningar, återstår det ännu att klargöra några äldre forskares ståndpunkt i cementfrågan. Främst förtjänar då att omnämnas en man,

hvilken gjort cementundersökningen utomordentligt stora tjänster näml. Michaelis. Han ansluter sig hvad teorin vidkommer hufvudsakligen till Winklers åsikter; vid bränning af portlandcement blir kalken således fullständigt bunden i det kalciumsilikat och aluminat uppkommer. Hårdnandet skulle bero, enligt Michaelis' ursprungliga antagande, hufvudsakligen i en hydratisering af de vid bränningen uppkomna föreningarna, under det att andra reaktioner, i synnerhet sönderdelningen af de basiska aluminaten, skulle spela en underordnad roll. Senare observerade han dock — antagligen som den förste — att det vid bindningen afskiljer sig kalciumhydrat i kristalliserad form. De i klinkern förekommande silikaten måste sålunda sönderdelas. Michaelis sysselsatte sig med cementets drifning och angaf tvanne grundorsaker till detta fenomen näml. närvaron af fri kalciumoxid samt kalciumsulfat. På grund af ett stort antal analyser beräknade han gränsvärdena för cementets sammansättning under beaktande af de väsentliga beståndsdelarna i klinkern och visade att en för hög kalkhalt medför drifning under det att för litet kalk åstadkommer klinkerns sönderfallande. Vid hårdnande skulle en förening med formeln  $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$  uppkomma; dock lämnar han inga bevis för detta sitt antagande.

I medlet af sjuttioalet framträdde Erdmenger med en originell hypotes. Han betraktade portlandcementet endast som ett «kalkvattenglas» utan bestämd sammansättning. De vid bindningen uppkomna substanserna skulle till stor del vara af gelatinös natur; dessa substanser skulle genom det ursprungliga, osönderdelade pulvrets stora täthet blifva sammanträngda till en mycket liten volym och sålunda åstadkomma en hopgyttring hos massan, hvarigenom vattnets lösande inverkan skulle motverkas. Erdmenger är således en af representanterna för den riktning, som anser att cementets hårdnande hufvudsakligen betingas af fysikaliska företeelser. Både F. Meyer och Rohland betrakta klinkern som ett glas, där kalken är upplöst i de öfriga beståndsdelarna. Rohland motiverar sin uppfattning därmed att hydratiseringshastigheten hos portlandcement förändras genom vissa tillsatser på samma sätt som släckningshastigheten hos kalciumoxiden. Rohland har för öfrigt sysselsatt sig med bindetidens förändringar vid lagringen. Dessa förändringar anser han vara en följd af positiva och negativa katalysatorers verkningar.

En af de största auktoriteterna på cementundersökningens område är fransmannen Le Chatelier. Hans första och viktigaste arbeten publicerades redan 1885 och bidrogo i hög grad till utvidgningen af kännedomen om portlandcementet och de hydrauliska bindemedlen öfverhufvud. Dessa arbeten ädrogo sig snart berättigad uppmärksamhet icke blott i Frankrike utan äfven i andra länder och hafva utgjort grundvalen för nästan alla senare forskningar. En af hufvudförtjänsterna hos Le Chatelier är att han jämsides med den kemiska analysen äfven anlitat i vidsträckt mått mikroskopet, hvilket utomordentliga hjälpmedel före honom endast undantagsvis kommit till användning. Genom att betjäna sig af samma förfaringssätt, som petrograferna användt vid undersökningen af de naturliga bergarterna, kunde Le Chatelier fastställa att klinkern i regeln innehåller 4 olika mineral (om denna benämning kan tilldelas en konst-

produkt) samt dessutom en glasartad rest. Endast ett af dessa mineral, dessamma som senare af Törnebohm kallades alit, angripes jämförelsevis lätt af vatten, och endast denna substans kunde till följd häraf spela en roll vid hårdnandet. En direkt analys af aliten kunde Le Chatelier icke utföra, men han förmodade att densamma består af trikalciumsilikat  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  eller af en substans, som står detta silikat mycket nära. Under årens lopp blef han allt mera öfvertygad om att aliten och trikalciumsilikatet äro identiska. Aliten skulle sönderdelas af vattnet i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  och ett kristallvattenhaltigt monokalciumsilikat  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Härvid bör dock anmärkas, att formelns riktighet icke kunde bekräftas genom analys, ity att substansen vid analysen befanns innehålla 1,7—1,8 ekvivalenter  $\text{CaO}$  på en ekvivalent  $\text{SiO}_2$ . Detta öfverskott af kalk sökte han förklara på så sätt, att en del af kalken skulle kvarhållas genom ett slags kapillarattraktion. Hårdnandets första fas, den s. k. binningen, skulle i hufvudsak bero på en hydratisering af kalciumaluminat, hvilkas existens i klinkern dock icke direkt kunde påvisas.

Intressant är att svensken Törnebohm, som i slutet af nittiotalet sysselsatte sig med portlandcementets petrografi, i detta material fann samma 4 beståndsdelar som Le Chatelier — han kallade dem *alit*, *belit*, *celit* och *felit* —, och öfverensstämmelsen i resultatet är så mycket mera betydelsefull som Törnebohm icke kände till Le Chateliers arbeten och utförde sina undersökningar med ett annat portlandcement än denne. Icke heller Törnebohm lyckades bestämma alitens sammansättning, emedan en fullständig isolering af klinkermineraler icke kunde åstadkommas. Han ansåg aliten vara en isomorf blandning af trikalciumsilikat med ett kalciumaluminat af sammansättningen  $9\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Att ett så basiskt aluminat skulle existera synes mycket problematiskt. Anmärkningsvärdt är blott ett han ansåg aliten innehålla lerjord; Oskar Schmidt, som senast sysselsatt sig med dylika undersökningar, har nämligen kommit till samma uppfattning. Till Schmidts resultat skall jag senare återvända. Till först skall jag dock redogöra litet om trikalciumsilikatet, hvilket på senare tid varit föremål för talrika undersökningar.

Huruvida ett trikalciumsilikat existerar eller icke, därom ha åsikterna i långa tider varit delade. Zulkowski ansåg, såsom redan tidigare blifvit omnämndt, att en förening med sammansättningen  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  skulle strida emot kiselns fyrvärdhet. Icke heller lyckades han i en Segerugn sammansmälta kalk och kiselnsyra med hvarandra i de motsvarande proportionerna. Kanter, som sedan 1902 undersökt kiselnsyran och dess salter, håller likaledes på den uppfattningen, att ett trisilikat i portlandcement icke kan förekomma.

Den första, som förmodade trikalciumsilikatets existens, var Le Chatelier. Hans förmodan var grundad på några analyser af s. k. *«grappiers»*, d. v. s. hårda bollar, hvilka återstå efter släckning af hydraulisk kalk och hvilka i Frankrike användas vid cementfabrikationen. Betraktar man ett tunnslipadt preparat af en sådan boll under mikroskopet, så finner man ofta att massan utgöres nästan uteslutande af alit med endast små mängder af en järnhaltig smälta emellan alitkristallerna. Den kemiska analysen af 4 olika bollar visade att på 1 molekyl  $\text{SiO}_2$  fanns 2,75, 2,75, 3,08, 2,85 molekyler kalk. Dessutom innehöllo substanserna

omkr. 3% lerjord, något järn samt ca 1% magnesia, svafvelsyra etc. Det låg således nära till hands att antaga, såsom Le Chatelier också gjorde, att den kristalliserade delen d. v. s. aliten bestod af trikalciumsilikat, under det att lerjorden och de öfriga beståndsdelarna ingingo i föroreningarna. Han försökte äfven framställa trikalciumsilikatet syntetiskt genom att upphetta beräknade mängder kiselnsyra och kalk. Till följd af den höga temperatur reaktionen fordrar, lyckades försöket icke. Produkten befanns innehålla en stor mängd fri kalk och reagerade med vatten under stark värmeutveckling. Andra försök, hvarvid Le Chatelier sökte nedsänka smältpunkten genom flussmedel, ledde icke heller till önskad resultat. Lyckligare voro Newberry och M. Smith, hvilka med tillhjälp af knallgaslågan framställde en kristallinisk produkt med sp. v. 3,022, således ungefär samma sp. v. som hos portlandcementet. Produkten hade äfven samma hydrauliska egenskaper som det bästa portlandcement. Under mikroskopet framträdde den kristalliniska beskaffenheten alldeles tydligt, dock kunde i brist på väl utbildade kristaller icke afgöras huruvida substansen var identisk med aliten eller icke. De nyssnämnda tvenne forskarna förmodade produkten vara alit, däremot betviflas detta af Oskar Schmidt. Denne upphettade blandningen af kiselnsyra och kalk med tillhjälp af en elektrisk ljusbåge och erhöll några gram af en fullständigt smält produkt, men vid den mikroskopiska undersökningen kunde icke heller i detta fall kristallformen bestämmas. Däremot kunde intet tvifvel råda angående den kemiska sammansättningen. Analysen stämde väl öfverens med trikalciumsilikatets formel, och produktens enhetlighet var bevisad genom dess likformiga kristalliniska struktur. Då substansen fick ligga i en lösning af fenolftalein i öfver natrium destillerad alkohol, erhöles en svag rödfärgning först efter några veckor. Detta tyder således på att kalken h. o. h. var bunden. I förbigående må omnämnas att en dylik lösning af fenolftalein i öfver natrium destillerad alkohol utgör det enda reagens, hvarmed fri kalk i ett cement helst med någon utsikt till framgång kan påvisas. Vattenlösningar af indikatorer kan man ej använda, emedan vattnet åstadkommer en hydrolys af kalciumföreningarna. Hvad åter en lösning af t. ex. fenolftalein i vattenfri alkohol vidkommer, så skulle man tycka att äfven detta reagens vore oanvändbart, ty fenolftaleinet är ju ett reagens på hydroxylioner, men i den absoluta alkoholen kan den fria kalken icke ioniseras, hvadan icke heller någon färgreaktion borde uppkomma. Erfarenheten har dock visat att t. o. m. smält kalciumoxid reagerar med en lösning af fenolftalein i absolut alkohol, ehuru färgen framträder mycket långsamt. Man har förklarat detta så, att kalciumoxiden bildar under afspjälkning af vatten ett salt med fenolftaleinet, och den minimala vattenmängd, som härvid uppkommer, skulle sedan möjliggöra färgreaktionen.

Oskar Schmidt sammansmälte äfven i en elektrisk ugn blandningar, där det fanns mera än 3 mol. kalk på en mol. kiselnsyra. Smältan visade alla de egenskaper, som tyda på kalk i fritt tillstånd. Med vatten inträdde en stark temperaturstegring, produkten var icke volymbeständig och med alkoholisk fenolftalein erhöles redan efter kort tid en tydlig rödfärgning. Dessa företeelser ådagalägga att smältan får alldeles andra egenskaper,

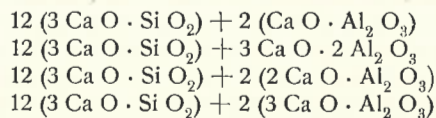
såsnart det molekylära förhållandet  $3 \text{ Ca O} \cdot \text{Si O}_2$  öfverskrides, och tala redan i och för sig för existensen af ett trikalciumsilikat.

Huruvida aliten dock endast består af trikalciumsilikat eller om densamma äfven innehåller aluminium, därom är man såsom nämnt ännu icke på det klara. Men det är att hoppas att syntesen af trikalciumsilikatet i framtiden skall upprepas, och i så stor skala, att kristallerna blifva tillräckligt väl utbildade för att kunna noggrannt bestämmas.

Le Chatelier antog att aliten var aluminiumfri. Lerjorden skulle hufvudsakligen finnas i klinkern i form af kalciumaluminat. Detta motiverar han genom att påpeka, att lerjord öfvergår i lösning, om man skakar portlandcement i synnerhet ett hastigt bindande med en större mängd vatten. Då nu aluminiumsilikaten samt dubbelföreningarna resp. blandningarna af kalcium- och aluminiumsilikaten endast mycket långsamt angripas af vatten, så kan lerjorden icke härröra ur ett dylikt salt. Däremot beaktade han icke alls den möjligheten att äfven dubbelsalter mellan kalciumsilikat och -aluminat kunde förekomma i cementet.

Enligt Le Chatelier förorsakas cementets bindning af kalciumaluminatets eller aluminatens hydratisering, hvaremot det egentliga hårdnandet skulle åstadkommas af trikalciumsilikatets, d. v. s. alitens reaktion med vatten. Ungefär till samma resultat kommo Newberry och M. Smith. Ett idealcement skulle bestå af trikalciumsilikat och bikalciumaluminat, hvarvid förhållandena mellan dessa salter i någon mån kunna variera. Äfven Richardson anser att det ideala portlandcementet består af trikalciumsilikat och bikalciumaluminat, hvilka dock äro legerade med hvarandra sålunda, att silikatets mängd utgör omkr. 85 % och aluminatets 15 %. Det tekniska cementet har en något mera komplicerad sammansättning och innehåller äfven den med kalciumaluminatet analoga föreningen mellan kalk och järnoxid, alltså kalciumferrit, vidare anordnade beståndsdelar såsom bikalciumsilikat, kanhända äfven stundom monokalciumsilikat, magnesium- och alkalisilikater och sulfater. Alla dessa föreningar bilda jämte kalciumferritet ett magma med låg smältpunkt och mycket varierande sammansättning.

Medan Le Chateliers åsikt om alitens sammansättning ännu icke genom försök kunnat bekräftas, ehuru resultaten af dessa försök icke heller stå i strid med nämnda hypotes, så har man å andra sidan äfven sökt syntetisera dubbelföreningar eller fasta lösningar af trikalciumsilikat och ett aluminat i hopp att därvid erhålla alit, hvilken af mängden, bland dem Törnebohm, betraktas som en aluminiumhaltig substans. Dessa högeligen intressanta försök hafva utförts af Richardson, och resultaten äro publicerade i Baumaterialenkunde, årgång 1905. Richardson sammansmälte eller upphettade till sintring olika proportioner af ren kalciumoxid, kiselsyra och aluminiumoxid, och den sålunda erhållna klinkern undersöktes mikroskopiskt. Proportionerna motsvarade följande formler:



Den första klinkern innehöll jämte alit en rätt betydande mängd celit. Celitmängden blef allt mindre med tilltagande kalkhalt, och den sista klinkern visade under mikroskopet endast alitkristaller. På grund häraf anser Richardson aliten vara en fast lösning af trikalciumsilikat och trikalciumaluminat. Om kalkmängden icke räcker till för bildning af ren alit, så uppkommer därjämte celit, hvilken han betraktar som en fast lösning af dikalciumsilikat och dikalciumaluminat. Aluminatmängden är i båda fallen föränderlig. Det återstår nu att se huru lågt halten af trikalciumaluminat kan sänkas, utan att alitens uppkomst förhindras eller med andra ord för att kunna afgöra, om detta aluminat verkligen utgör en integrerande beståndsdel i aliten eller endast förekommer som förorening, måste trikalciumsilikatets kristallform bestämmas.

Förutom Richardson hafva äfven Oskar Schmidt och K. Unger anställt syntetiska försök i ändamål att bestämma alitens sammansättning. Försöken utfördes med tillhjälp af den elektriska ljusbågen och i tämligen stor skala. Därvid begyntes först med kalkfattigare blandningar, och kalkhalten ökades sedan efter hand. En smälta med sammansättningen

$\text{Si O}_2$	—	26,10	%
$\text{Al}_2 \text{O}_3$	}	—	12,30
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$			
$\text{Ca O}$	—	58,00	»
$\text{Mg O}$	—	3,34	»

hårdnade mycket ofullkomligt och mycket sämre än då materialet endast upphettades till sintring. Då kalkhalten stegrades till 60 %, innehöll smältan redan partier med större alitkristaller och då kalkmängden i klinkern utgjorde omkr. 67 %, stelnade hela massan kristalliniskt, och alitkristallernas längd uppgick ställvis till flere millimeter. Jämte alldeles färglösa kristaller observerades äfven gulaktiga och grönaktiga. Då kalkmängden slutligen uppnådde 70 %, inträdde en betydande förändring hos klinkern. Alitkristallerna uppträdde väl också nu, men klinkern höll sig icke mera i luften, utan sönderföll till följd af att kalken delvis var obunden, inom några dagar i motsats till de kalkfattigare smältorna, hvilka höllo sig i årtal oförändrade. Profvet med 70 % kalk gaf äfven, såsom det var att vänta, ett starkt drivande cement.

De smältor, hvilka uteslutande bestodo af kristaller, undersöktes kemiskt och mikroskopiskt. Under mikroskopet visade preparatet en genomgående kristallinisk struktur utan några amorfa, glasartade partier. Det innehöll tvenne olika substanser, af hvilka den ena bildade färglösa, mer eller mindre fullständigt hexagonalt begränsande blad med svag dubbelbrytning (alit), hvaremot den andra substansen, som var gulbrun till färgen, visade stark dubbelbrytning och bildade mikrokristallina aggregat. Dessa partier utgjordes af celit. Hvad den förra substansen vidkommer, så är att märka, att densamma med en ganska stark ljusbrytning förenade en svag dubbelbrytning, så att de på basen liggande hexagonala fjällen vid fullständig kringvridning mellan korsade nikoler mestadels visade sig isotropa, under det att hos en del af kristallerna observerades en dubbelbrytning, hvilken uppträdde fläckformigt eller fördelade sig fältvis. Detta

fenomen torde hafva sin grund i de spänningstillstånd, hvilka uppkommit vid afsvalnandet. Anmärkas bör att Törnebohm betecknat aliten såsom rombisk. Denna afvikande uppfattning förklarar Schmidt vara en följd af kristallernas optiska anomalier.

Smältans mest enhetliga partier, hvilka bestodo af större kristaller utplockade från hålrum i klinkerns inre, underkastades kemisk analys. Äfven dessa partier voro dock celithaltiga, ehuru i ringa grad. Resultaten af två analyser voro följande:

Si O <sub>2</sub>	—	23,50	23,36	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	3,83	3,73	»
Fe O	—	2,28	2,36	»
Ca O	—	67,33	67,50	»
Mg O	—	2,34	2,55	»

Det molekylära förhållandet mellan Ca O och Si O<sub>2</sub> är således i det närmaste som 3:1. För att afgöra huruvida lerjorden utgjorde en beståndsdel i aliten eller härrörde från de små mängder celit, från hvilka analysmaterialet icke kunde befrias, utvalde Schmidt en fullkomligt färglös, väl utbildad kristall och behandlade densamma under mikroskopet först med svafvelsyra och sedan med en lösning af cesiumklorid. Efter några timmar visade sig kubiska cesiumalkaliskristaller, och häraf drager Schmidt den slutsatsen, att aliten med säkerhet måste innehålla lerjord. Det synes dock som om denna slutsats ännu vore något förhastad, ty betraktar man de nyss anförda analysresultaten, så finner man att materialet var långt ifrån rent, oaktadt detsamma endast innehöll «mycket små mängder celit», såsom Schmidt uttrycker sig. Materialet innehöll järnoxidul och magnesia i icke så ringa mängder, hvilka sammantaget utföra t. o. m. mera än lerjordshalten. Angående det mikrokemiska aluminiumprovet med den speciellt utvalda alitkristallen så är att märka att kriterierna för substansens renhet äfven här saknas. Att de i vanlig portlandcement förekommande alitkristallerna innehålla lerjord kan man taga för afgjort, men huruvida denna aluminiumhalt utgör en integrerande beståndsdel i substansen, eller endast är att betrakta som en förorening, därom kunna först framtida undersökningar öfver trikalciumsilikatets kristallform gifva klart besked.

Om alitens sammansättning icke är fullkomligt klarställd så har man ännu mindre reda på hvaraf de öfriga i klinkern funna artificiella mineralen bestå. Af dessa mineral är celiten en normal beståndsdel i hvarje portlandcement. Välbränd klinker innehåller dock celit endast som utfyllnadsmaterial mellan de öfriga mineralen. Härvid uppträder celiten emellertid icke jämnt fördelad i hela massan, utan endast fläckvis. Celiten förekommer alltid i större mängd, om klinkern innehåller mycket järn, detta mineral torde därför vara ett järnhaltigt silikat, hvarom äfven dess mörka färg bär vittne. — Beliten ansågs af Le Chatelier vara blott en accessorisk beståndsdel, emedan densamma stundom h. o. h. felas. Om kalkhalten är hög, förekommer beliten endast sparsamt. Ju mera beliten träder tillbaka, desto rikligare finner man felit. De båda mineralen synas således kunna åtminstone delvis ersätta hvarandra. Äfven feliten kan i bland alldeles saknas.

Detta är i korta drag ungefär allt hvad man känner om portlandcementets sammansättning. Det som redan anses vara bevisadt och hvarom alla kunna vara ense, är ju ingalunda mycket, om man tager i betraktande den oerhörda möda, som nedlagts för lösandet af en så viktig fråga som denna. Långe kommer det dock icke att räcka innan åtminstone aliten, den viktigaste beståndsdel i cementet, är till sin sammansättning bekant, och då man kommit så långt, skola säkert äfven andra viktiga spörsmål få en tillfredsställande förklaring.

## Finska kemistsamfundets

möte den 12 oktober 1906.

Förhandlingarna leddes af ordinarie ordföranden, statsrådet *E. Hjelt*. Docenten *Hj. Modeen* tecknade minnesrunan öfver aflidne fabriksföreståndaren *Victor Hartwall*.

Fil. mag. *S. Stenius* egnade åter den äfvenledes sedan senaste möte aflidne samfundsledningen fil. mag. *Waldemar Öhquist* några minnesord.

Till ny medlem i samfundet invaldes fil. kand. *H. Wegelius*.

Dr. *G. Komppa* meddelade resultaten af en undersökning af särskilda föreningar, vid hvilkas framställning  $\beta, \beta$ -dimetylglutarsyra tjänat som utgångsmaterial. Undersökningen hade möjliggjorts genom att meddelaren tidigare utarbetat en metod för framställning af  $\beta, \beta$ -dimetylglutarsyra, genom hvilken syran lätt kan vinnas i större mängder.  $\beta, \beta$ -dimetylglutarsyreimid framställdes sålunda, att öfver den smälta syreanhydriden leddes torr ammoniakgas. Vid försök att öfverföra imiden i diamid visade sig den förstnämnda vara särdeles beständig, hvilket med all sannolikhet är beroende af molekylens steriska byggnad. Från  $\beta, \beta$ -dimetylglutarsyreklorid har meddelaren emellertid erhållit diamiden, dock ej i rent tillstånd af orsak, att densamma är svår att isoleras från den samtidigt uppkomna ammoniumkloriden.

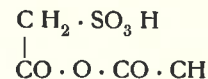
Vid reduktion med natrium och alkohol erhöles ur imiden  $\gamma, \gamma$ -dimetylpiiperidin, en färglös vätska med kokpunkten 145—146°. Basen äger utpräglad piperidinartad lukt. Genom en liten modifikation af det tidigare använda förfarandet vid imidens reduktion med natrium och alkohol ernåddes afsevärdt fördelaktigare utbyten. Modifikationen bestod hufvudsakligen däri, att natrium och alkohol tillfördes i smärre portioner allt efterhand, som de förbrukats, så att i reduktionsblandningen hvarken natrium eller alkohol fick förefinnas i öfverskott.

Följande derivat af basen omnämndes: det klorvätesyrade saltet, platinakloriddubbelsaltet samt fenyldimetylpiiperidylsulfurinämne. Bland dessa är guldkloriddubbelsaltet på grund af sin svåröslighet användbart vid identifiering af basen.

Statsrådet *E. Qvist* förevisade en kemisk publikation utgifven på 1700-talet. Arbetet, hvars författare är *P. A. Granit*, behandlar förbättringar i salpetertillverkningen.

Professor *O. Aschan* beskref en af honom vid framställning af sylfoättiksyra använd modifikation af Franchimonts metod. Såsom ut-

gångsmaterial användes ättiksyreanhydrid och svafvelsyremonohydrat. Vid dessa ämnens inverkan på hvarandra bildas sannolikt en förening med sammansättningen



Föreningen upptages i eter, eterlösningen utskakas med vatten, då anhydridbindningen spränges och ättiksulfonsyra går i vattenlösningen. Syran renas genom öfverföring i sitt bariumsalt.

Fil. mag. *M. H. Palomaa* omnämnde en af Ubbelahde konstruerad, i Chem. Ztg n:o 79, 1906, beskrifven manometer och påpekade några väsentliga fördelar hos densamma.

Professor *O. Aschan* tog till tals priserna på inhemsk sprit. Talaren nämnde att Universitetets kemiska laboratorium från Sandviks Spritfabriks A. B. i Helsingfors fått mottaga en räkning på öfver fmk 200 för omkring 60 l. 96% sprit, hvilket pr liter gör öfver 3 mk. Talaren nämnde vidare att Universitetets anatomiska inrättning på grund af att alkoholpriserna, redan tidigare höga, ständigt visa tendens att ytterligare stiga, sett sig tvungen att vid inköp af äfven 96% alkohol vända sig till den utländska marknaden. Inrättningen erhåller tysk alkohol till följande priser: 96% till ett pris af 96 p:i per kg; absolut alkohol till ett pris af 1:03 p:i per kg.

Med anledning af de relaterade sätten för inköp af alkohol angaf statsrådet *E. Qvist* såsom sin åsikt, att utländsk vara, vare sig den rekvireras af universitetsinrättning eller annan, enligt lag är till import förbjuden, samt att sådana inrättningar ej heller äro berättigade att direkt från fabrikena i landet tillhandla sig alkohol. Professor *O. Aschan* betvivlade att denna uppfattning stod i öfverensstämmelse med lagens anda och mening.

Sedan apotekar *Aschan* omtalat, att man inom apotekskretsar varit betänkt på att i en eller annan form från Ryssland importera alkohol, samt särskilda andra talare yttrat sig, beslöt samfundet på förslag af prof. *O. Aschan* uttala:

att alkoholpriserna hos oss äro oskäligt höga, äfven om man tager i betraktande att alkoholskatten höjts.

## Victor Hartwall.



Minnesord å Finska kemistsamfundets möte den 12 oktober 1906.

Den 16 sistlidne juli afled å Eira sjukhus härstädes fabrikanten Victor Hartwall i en ålder af nyss fyllda 38 år. Detta dödsbud kom ganska oväntadt. På grund af en plötsligt påkommen blindtarmsinflammation underkastade sig Hartwall operation — han blef t. o. m. trenne gånger opererad —, dock — liemannen var obeveklig — bukhinneinflammation tillstötte, hvilken ändade hans lif.

Victor Hartwall föddes den 14 juli 1868 i Helsingfors som äldste son till fabrikanten Aug. Ludv. Hartwall och hans maka Betty, född Svahn. Efter genomgången kurs i det s. k. Böökska lyceet blef han student den 24 maj 1888 och inskrefs som medlem af Nyländska afdelningen. Vid universitetet egnade han sig förnämligast åt kemiska studier för att utbilda sig till sitt blifvande kall — mineralvattenfabrikantens. Han inträdde sedermera sommaren 1890 som ledare vid firman Aug. Ludv. Hartwalls fabrik för tillverkning af medicinska vatten och läskdrycker, på hvilken plats han kvarstod till sin död. Under denna sin 16-åriga rastlösa verksamhet upparbetade han i mångt och mycket den redan förut välkända fabriken, hvilket med nöje erkännes af undertecknad, som i ca 10 år i egenskap af kontrollant varit i tillfälle att följa med fabriken tillverkning af medicinska vatten. Jag yttrade 1897 i min redogörelse öfver fabriken tillverkning af mineralvatten bl. a.: «Då man betänker, hvilket ytterst noggrant arbete erfordras vid beredningen, för att analyserna skola stämma med de beräknade värdena och då man tillika erinrar sig, att fabriken tillverkningar en relativt kort tid stått under kontroll — på grund af analyserna rättas ju möjligen förekommande fel vid beredningen — kan det allmänna omdömet ej blifva annat än att tillverkningen under en teoretiskt och praktiskt utbildad mans ledning bedrifvits med samvetsgrannhet och god framgång» samt några år senare (1901) i min då utkomna redogörelse bl. a.: «Jag har allt yttermera blifvit styrkt i den goda tanke jag redan vid tiden för senaste redogörelse (sept. 1897) hyste beträffande tillverkningen och är det mig därför ett nöje att förklara, att densamma handhafts på ett sätt, som skänker all heder åt fabriken ledare herr Victor Hartwall». Med samma omtanke och goda framgång ledde Hartwall fabriken ända till sin död.

Medlem af kemistsamfundet blef Hartwall 1893, alltså endast tvenne år efter dess stiftelse. Såsom kassör i samfundet fungerade Hartwall sedan 1904 och såsom revisor af samfundets räkenskaper under en följd

af år därefter. Med lif och intresse deltog Hartwall i samfundets förhandlingar, ehuru han, anspråkslös och tillbakadragen af naturen som han var, mera sällan uppträdde. Alla minnas vi honom såsom den flärdfrie, vänfaste och godhjärtade kamraten.

Hartwall var från unga år en mycket intresserad sportsman. Sedan 1899 var han medlem af Nyländska jaktklubben, där han snart ombetrodde med diverse poster. Han var sålunda redan 1904 ordförande i mättnings- och besiktningsnämnden (medlem redan tidigare) äfvensom suppleant i kommittén eller bestyrelsen (äfvende sedan 1904). Vid sin död var han vidare biträdande hamnkapt. På mötet den 18 oktober 1905 blef han vald till prisdomare vid den konstruktionstäflan som jaktklubben samma dag utlyste för byggande af en utlottningskutter. — Segelsporten var en af hans käraste sysselsättningar på lediga stunder under sommaren — och sådana unnade han sig ej ofta. — Inom kamratskapet vid jaktklubben var han högt uppburen.

Men äfven för en annan gren af sporten intresserade sig Hartwall, nämligen för gymnastiken. Han var medlem af Helsingfors gymnastikklubb och deltog med lif och lust i dess arbete.

Till sina politiska åsikter var Hartwall en trogen anhängare af vårt konstitutionella statsskick och en varm vän af vår fäderneärfda odling.

Med Victor Hartwall har en synnerligen dugande personlighet gått ur tiden. Man kan säga om honom, att han hade inga ovänner, endast vänner. Därför skola ock de, som under hans — mänskligt att se — alltför korta lifstid kammade i närmare beröring med honom, bevara honom i kärt och tacksamt minne. Hvile fosterjorden lätt öfver hans kallnade stoft.

Hj. Modeen.

## Waldemar Öhquist.



Minnesord å Finska kemistsamfundets möte den 12 oktober 1906.

Det synes vara ett sorgligt faktum, att då Finska kemistsamfundet har att beklaga förlusten af någon medlem, har denne borttryckts vid en tidpunkt då hans årlånga sträfvanden omsider börjat bära frukt. I sina bästa år föllo S. S. Sandelin och Victor Hartwall, just då deras framtid syntes som mest löftesrik och nu senast har budskapet kommit, om att äfven Waldemar Öhquist, mänskligt sedt för tidigt, skördats af den obevekliga liemannen.

Magister Öhquists egentliga lifsgärning faller utom gränserna för kemistsamfundets arbetsområde och ej heller torde han någonsin aktivt ha tagit del i samfundets förhandlingar. För de flesta af samfundets medlemmar torde han emellertid ha varit känd och värderad och därför har äfven samfundets styrelse anhållit, att undertecknad vid detta möte skulle teckna den hädangångne medlemmens minne.

Waldemar Öhquist föddes i S:t Petersburg den 7 mars 1873. Hans föräldrar voro prosten vid S:t Marie församling i S:t Petersburg Johannes Christoffer Öhquist och Olga Maria Avenarius. Efter avslutad kurs vid kommersskolan i nämnda stad beslöt han sig för att inträda på bankmannabanan och erhöll anställning vid ryska riksbankens hufvudkontor, där han tjänstgjorde ett års tid. En sådan verksamhet tillfredsställde honom likväl ej, utan beslöt han att bryta sig en ny bana i sitt fädernesland och öfverflyttade på grund häraf år 1892 till Helsingfors.

De förhållanden, i hvilka Öhquist blifvit född och uppfostrad syntes emellertid föga gynnsamma för en person, som skall skapa sig en framtid hos oss, där kännedom i landets båda språk utgör en elementär kompetensfordran. Uppvuxen med tyskan som modersmål och ryskan som samtalspråk med den stora allmänheten hade han icke varit i tillfälle att lära sig svenska och finska likasom hans jämnåriga landsmän. Han såg sig därför tvungen att ånyo sätta sig på skolbänken och inträdde på den grund som elev i Lyceum för gossar och flickor, den då ännu existerande af fröken Pipping ledda samskolan. Flitig och samvetsgrann vinnlade han sig här om att inhämta de fordrade kunskaperna och hans bemödanden kröntes äfven med framgång. I maj 1895 aflade han studentexamen och inskrefs i Nyländska afdelningen och Filosofiska fakultetens fysisk-matematiska sektion.

Så var då målet för Öhquists första sträfvanden i hemlandet vunnet. Den uppnådda akademiska medborgarrätten vitsordade honom i

hans landsmäns ögon, samtidigt som den öppnade för honom nya möjligheter att rikta sitt vetande. En liber studiosus hos oss äger ju fortfarande privilegium på att betraktas som landets hopp och den student, som icke äger medel för att fortsätta sina studier, kan i de flesta fall påräkna ekonomisk hjälp. Men med Öhquist förhöll det sig annorlunda. Den säkerhet, som i dylika fall vanligen ställes till kreditorernas förfogande: en lifförsäkring, var det honom omöjligt att prestera. Behäftad med ett kroppsligt lyte och ägande ett ovanligt lidande utseende, bar han alltför tydligt vittne om den sjuklighet, som följt honom ända sedan barndomen. Under sådana förhållanden såg han sig tvungen att söka ett arbete, hvarmed han kunde lifnära sig, samtidigt med att han skulle bedrifva sina studier, och på den grund mottog han en anställning vid Poststyrelsen.

Till hufvudämne för sina studier vid universitetet valde Öhquist fysiken, en vetenskap som redan ägde traditioner inom hans släkt, då hans morbror Mikael Avenarius (\* 1835 † 1895) nämligen var professor i fysik vid universitetet i Kiew. För denna vetenskap egnade sig också särskildt hans begåfning och för dess studium lade han i dagen ett ovanligt intresse. Därjämte studerade han äfven framför allt matematik och kemi. Redan under den första terminen sökte och vann han inträde vid Universitetets kemiska laboratorium och där på laboratoriets kvalitativa afdelning var det undertecknad lärde känna honom. Försynen och professor Hjelt, laboratoriets dåvarande föreståndare, hade placerat oss bredvid hvarandra och i kvantitativens klor- och svavelammoniummättade atmosfär var bekantskapen snart gjord. Han arbetade för en mindre (cum laude) kurs, undertecknad för en vidlyftigare (laudatur), men den tid han upptogs af sin tjänst vid Poststyrelsen motsvarade skillnaden, så att vi kommo att följas åt genom laboratoriets alla afdelningar. Likaså inträffade det att vi samtidigt utförde vårt specialarbete i fysik.

Redan tidigt hade Öhquists intresse särskildt fångslats af molekylärfysiken. Han fäste sig vid att man i allmänhet utfört mycket få bestämmningar af mättade lösningars yttension, hvarför han hos sin lärare prof. Lemström anhöll att som specialarbete få utföra sådana bestämmningar, hvilka han sedermera äfven verkställde med synnerlig omsorg och samvetsgrannhet. För den »pro gradu» afhandling: »Om ytspänningen hos saltlösningar», hvilken han, efter att hafva slutfört det experimentella arbetet, skref öfver dessa sina undersökningar, hade han glädjen att erhålla det sällsynta vitsordet laudatur och kort därpå fick han ännu af Consistorium Academicum mottaga en gratifikation för densamma.

Den 10 april 1900 aflade Öhquist filosofiekandidatexamen och promoverades (frånvarande) den 30 maj samma år till filosofie magister.

Den närmast följande tiden synes ha varit en period af tvekan, under hvilken han pröfvade olika möjligheter att använda sina kunskaper. En kortare tid tjänstgjorde han sålunda vid Universitetets fysikaliska laboratorium, vid Finlands banks kontor i S:t Petersburg, vid Helsingfors stads laboratorium för sanitära undersökningar m. fl. institutioner, hvarjämte han deltog i ett antal hydrografiska expeditioner, författade uppsatser i de dagliga tidningarna och sysslade med öfversättningsarbete. Hans språkkunskap anlätades ofta, icke minst af hans kolleger och studie-

kamrater, hvilka kunde räkna på icke allenast en kompetent språklig, utan äfven en värdefull saklig granskning af sina uppsatser. Sålunda hade de dubbel nytta af Öhquists kunskaper, hvilka alltid lika beredvilligt ställdes till förfogande, äfven då det icke kunde ske utan intrång på egna arbeten.

Öhquist ägde en naturlig förmåga att klart och tydligt uttrycka det han ville säga, en förmåga som hans journalistiska verksamhet ytterligare utbildade. Då han t. ex. å Fysiska föreningens möten redogjorde för sina arbeten och idéer, åhördes hans meddelanden alltid med intresse. För lärarekallet borde han följaktligen hafva ägt obestridd begåfning, ehuru han af särskilda skäl icke ens riskerade försöka sig på sådan verksamhet. Då äfven praktisk sysselsättning beredde honom svårigheter, såg han sig tvungen att söka bearbetande vetenskapligt arbete och fann äfven sådant vid Meteorologiska centralanstalten och Statistiska centralbyrån. Vid dessa institutioner verkade han i oafbruten följd de senaste åren, dels som vikarie, dels som extra tjänsteman. De sista månaderna var han därjämte t. f. aktuarie vid Drätselkammaren, hvartill ännu må nämnas, att han några år fungerade som sekreterare i Geografiska föreningen.

Vid Meteorologiska centralanstalten anförtroddes honom redigerandet och ledningen af de därförinnan af professor Sundell utgifna åskvädersobservationerna. Af dessa publicerade Öhquist under åren 1902—1906 inalles 6 års iakttagelser (1897—1902), hvilka trycktes i Bidrag till kännedom om Finlands natur och folk, i såväl svensk som finsk upplaga. Observationerna af år 1901 åtföljdes därjämte af en resumé öfver resultaten af de tidigare årens iakttagelser, föranledd däraf att 15 år förlutit sedan åskvädersobservationerna hos oss påbörjades. Ämnet gaf honom äfven uppslag till undersökningar, som han planerade för framtiden, men de resultat, till hvilka han redan kommit, torde genom hans oväntade fränfalle tyvärr ha gått förlorade.

Att icke flere synliga resultat bära vittne om Öhquists verksamhet beror utan tvifvel därpå att en så stor del af hans genom sjuklighet begränsade arbetsförmåga togs i anspråk för uppehållande af hans existens. Därtill kommer ännu, att hans mångsidiga vetenskapliga intressen gjorde det svårt för honom att koncentrera sig på en bestämd uppgift under de få för själfständig verksamhet disponibla stunderna. Slutligen bör nämnas, att han ägde en synnerligen samvetsgrann natur och icke ville lämna ifrån sig ett arbete utan att vara medveten om att det var väl gjort.

Enkel och anspråkslös i sina vanor, hjärtlig och tillmötesgående vid hvarje tillfälle förvärfvade Waldemar Öhquist deras sympatier och aktning, med hvilka han kom i beröring. Korrekt och rättrådig, samvetsgrann och karaktärsfast var han med ett ord sagdt en gentleman. Hans lifsgärning lär oss huru en af naturen styfmoderligt behandlad person genom ihärdigt arbete kan öfvervinna svårigheter större än de flesta andra mött på sin väg. Heder åt minnet af den flitige vetenskapsidkaren och flärdfria människan.

*Sigurd Stenius.*

## Kakao och kakaoanalyser.

En analytisk studie.

Af *G. K. Bergman.*

(Meddeladt vid Finska kemistsamfundets årsmöte den 14 december 1906).

Vår kakaoindustri är af ganska nytt datum, den startades 1895 af herr Karl Fazer, hvars fabrikater sedan dess vunnit en allt större spridning. Synbarligen har äfven konsumtionen stigit, då det numera lönar sig för tvenne inhemska firmor att konkurrera med gamla, renommerade, om än dyrare utländska fabrikater.

En jämförelse mellan ett antal af dessa fabrikater, in- och utländska, kunde måhända göra anspråk på att tillvinna sig något intresse hos såväl allmänhet som fackmän. Granskar man de intyg, som medfölja fabriken, gifva de oss i de flesta fall blott den upplysningen, att varan är ett rent och oförfalskadt präparat, lättmält, närande etc., mindre ofta angifves dessutom den kemiska sammansättningen. Äfven i det fall att analysattest föreligger, kan den vara af så gammalt datum, att den numera har blott historiskt intresse.

Några af de sorter jag undersökt, hafva tidigare analyserats i utlandet och de resultat jag eger kännedom om, finnas tabellerade i Königs bekanta verk *Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel*, Band I, sidd. 1028 ff., och en jämförelse med dessa tidigare resultat saknar icke heller sitt intresse. Äfven om man i König hade att tillgå analyser på alla här i handeln förekommande sorter, är en direkt jämförelse knappast möjlig mellan dessa på olika tider, olika orter och på delvis olika sätt utförda analyser. I alla händelser är det viktigast för oss att veta sammansättningen och beskaffenheten hos de skilda sorterna i det tillstånd de befinna sig, då de gå i handeln hos oss, man kan ju tänka sig möjligheten, att de utländska sorterna under transporten hit och lagringen i vårt land i någon mån skulle försämrats genom t. ex. fukt, i hvilket afseende våra inhemska sorter borde vara gynnsammare ställda. Ett svar på dessa frågor gifver endast en systematisk och enhetlig undersökning.

Jag har därför i nedanstående lilla studie behandlat de vanligaste hos oss i handeln förekommande kakaopulvren, jag afser här blott rena kakaopulver utan tillblandningar af olika slag såsom aleuronat, hafremjöl, ollon etc. och hoppas, att man håller mig ursäktad för att en eller annan sort icke kommit med. Jag har hållit mig till de sorter, som förts i handeln uti ett par centralt belägna, välförsedda butiker.

Fazers kakao är inköpt hos fabrikanten och Reichardts «Monarch» kakao hos firman Kakao-Compagnie Theodor Reichardt's filial i Wiesbaden. Sistnämnda vara har jag låtit ingå i undersökningen på skäl, som ur det följande skall framgå; mig veterligen står den icke att erhållas i Finland.

Då jag på dr *G. Mattssons* förslag upptog denna undersökning, hade jag mig ännu icke bekant hvilken aktuell fond den skulle komma att få. Under en vistelse utomlands förliden sommar kom jag att bli upplyst om den strid, som f. n. rasar i Tyskland bland männen af facket, kakaofabrikanterna, fysiologerna och kemisterna, rörande fetthalten i kakao. Denna frågas uppdykande på sommaren 1905 gaf anledning till att hela kapitlet «Kakao und Schokolade» i Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln für das Deutsche Reich ånyo upptogs till behandling af faekmännen vid «Freie Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemikers» årsmöte i Nürnberg den 25 och 26 maj 1906.

Härvid enades man om de synpunkter, som hädanefter skola tjäna till ledning vid bedömandet af särskilda kakaopräparat, och hvilka jag nedan anför och tillämpar.

Innan jag öfvergår till att relatera mina undersökningar, torde en kort resumé af den behandling naturprodukten, kakaobönan, undergår innan den såsom kakaopulver föres i handeln, och därmed sammanhängande frågor försvara sin plats.

Kakaobönan äro fröen hos Theobroma Cacao, ett ursprungligen i Mexiko hemmahörande, men nu i de flesta tropiska länder kultiveradt litet träd, ur hvars äldre grenar och stam de små rödaktiga blommorna knippvis framspringa. Frukten är gurklik, 10—20 cm lång och 5—7 cm bred samt innehåller inbäddade i det gulröda fruktköttet ända till 40 aflånga frön, hvilka i färskt tillstånd äro hvita, men vid torkning antaga brun färg. Efter det fröen aflägsnats ur fruktköttet, torkas de i solvärme. Om man därförinnan icke företager några manipulationer med bönan, kallas de på tyska «ungerottet» i motsats till ett förfaringssätt af mera komplicerad natur, vid hvilket bönan före den slutliga torkningen underkastas en fermentation, då de betecknas såsom «gerottet» (rotten = samla i hopar eller rotar). Denna fermentation åvägabringas sålunda, att bönan omväxlande utsätts för solljus och förvaras i tråg eller fat eller

samlas i högar, hvarvid de af sig själfva starkt uppvärmas och bringas att gro. Groningen afbrytes därpå genom skarp torkning. Genom den inträdda fermentationen undergå bönan väsentliga förändringar. Till det yttre inträder en brunfärgning; den förut bittra smaken försvinner och lämnar plats för en mildare; aromen framträder. Efter torkningen fyllas bönan på säckar och exporteras till Europa, där de rensas och rostas eller bränns, en procedur som utföres vid en temperatur om 130 à 140° C., och hvilken torde böra utföras synnerligen försiktigt. Vid oriktig behandling uppstår teobromin förlust, kakaofettet sönderdelas och ägghviteämnen förändras starkt; isynnerhet kan en för stark upphettning påverka fettet. Sedermera krossas skalen, och bönan renas från skal och damm; i motsats mot fordom kan denna sistnämnda operation numera utföras synnerligen noga. Bönan malas härpå till en massa, den s. k. kakaomassan. I stället för att låta varan, såsom dittills skett, i detta tillstånd gå i handeln, började J. P. van Houten i Weesp i Holland år 1828 att afpressas en del af fett. Denna metod vann omedelbart burskap öfverallt, och man afpressar i allmänhet massan, som innehåller mellan 50 och 56% fett så mycket däraf, att pulvret ännu innehåller mellan 25 och 35%. Genom affettningen fick varan karaktären af ett pulver, som icke klumpar sig.

Slutligen följer pulveriseringen af den affettade produkten.

Före malningen, kanske ock före rostningen, eventuellt efter rostningen eller efter affettningen infogas en synnerligen viktig behandling, «upplösningen» eller «uppslutningen», äfven den uppfunnen af van Houten. Man digererade produkten i en svag soda- eller pottaskelösning, helst det senare. Detta förfaringssätt vann anklag icke allenast i Holland, utan äfven i Tyskland, Schweiz, Frankrike, England samt naturligtvis äfven i Norden, modifieradt på olika sätt. I Holland använder man fortsättningsvis hufvudsakligen natrium-, kalium- eller ock magnesiumkarbonat, i Tyskland användes ofta ammoniak eller ammoniumkarbonat. Mängstades sker upplösningen med ånga eller vatten i värme med eller utan tryck; hos oss synas fabrikanterna åtminstone delvis använda ammoniak eller ammoniumkarbonat. Alla metoder hafva till hufvudsakligt syftemål att förändra cellväfnaden i den riktning, att pulvret då det röres i vatten möjligast länge och likformigt hålles suspenderadt och därjämte, att såsom en författare <sup>1)</sup> påstår öfverföra ägghviteämnen i en lösligare modifikation. Professor Hüppe, <sup>2)</sup> som ingående sysselsatt sig med detta

<sup>1)</sup> E. Luhmann, Der Kakaokrieg. Nahrungsmittel-Warte Aerzte Nummer Nov. 1905.

<sup>2)</sup> Prof. dr F. Hüppe, Untersuchungen über Kakao mit besonderer Berücksichtigung der holländischen Aufschliessungsmethode, Berlin 1905. A. Hirschwald.

problem, anser den holländska metoden vara den bästa, emedan en verklig löslighet af många beståndsdelar gör sig märkbar, och en omiskännelig färgförbättring inträder. Enligt hans åsikt öfverföres äfven kakaogarfsyran i en löslig saltform. Hüppe anser upplösningen med vattenånga mindre rationell, emedan stärkelsen därigenom altereras. Likväl torde äfven vid sådan behandling vissa ämnen öfverföras i en lösligare form.

Nyss nämndes, att affettningen af kakaomassan tillämpats sedan 1828, samt att kakaopulvren i allmänhet innehålla från 25 till 35 % fett. Emellertid har affettningen i våra dagar drifvits ännu längre. Firman Kakao-Compagnie Theodor Reichardt G. m. b. H. Hamburg-Wandsbek har genom användning af jätteprensar och ett tryck af ända upp till 400 atmosfärer lyckats få fetthalten ned till 13 à 15 %.

Redan sedan flera år tillbaka har firman Reichardt i ord och bild gnabbats med fabrikanterna af fettrik kakao och minsann icke skytt reklamen <sup>1)</sup>).

Sedan sommaren 1905 har emellertid ett formligt krig utbrutit mellan dess vedersakare och anhängare.

Vid Freie Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemikérs årsmöte i Dresden den 2 och 3 juni 1905 framlade dr Luckenack, <sup>2)</sup> poliskemist i Berlin, resultatet af de analyser på fetthalten han gjort hos 30 i handeln gängse tyska och holländska sorter. Af de 24 tyska innehöllo:

Fett 25—35 %	20—25 %	13—15 %
Antal prof 19.	1.	4.

samt af de holländska 4 prof mera än 29 % och i 2 fall 20 till 25 %.

På grund häraf finner Luckenack den normala fetthalten vara 25—30 procent. Dessutom beräknar Luckenack, att näringsvärdet hos den fettfattigare kakaon är lägre än hos den fettrika, ungefär i förhållandet 303 : 408 och vill göra troligt, att den starka affettningen vore gjord enbart i affärssyfte, för att på ett billigt sätt täcka behovet af kakaofett för chokoladfabrikationen. Yttermera tror Luckenack, att varan genom det starka trycket och den däraf betingade temperaturen försämras, hvilket ger sig tillkänna genom att den får en träig, limmig och mindre angenäm smak. Luckenack går så långt, att han finner, att den stora affettningen i så

<sup>1)</sup> På paketen (Monarch) har firman diktat följande strof:

«Aller Kakao Krone  
Vom allerbesten der Beste  
Fürst in dem stattlichen Reich  
Ist der Kakao Monarch»

<sup>2)</sup> Luckenack und C. Griebel. Der Fettgehalt der Kakaopulver. Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 1905. 10 Band Heft 1 und 2.

hög grad försämrar produkten, att den t. o. m. kunde betraktas såsom en förfalskning af varan. Hela detta uttalande riktade sig emot firman Reichardt, som i sina reklamer gör gällande, att dess Doppel-Kakao i fråga om kraftig smak, härlig, naturlig arom, högt näringsvärde och smältbarhet, icke kan af någon annan kakao uppnås, ty varans värde ligger blott i de fettfria beståndsdelarna och icke hos kakao-oljan, som ingen vill hafva.

På förslag af Luckenack uttalade mötet såsom sin enhälliga åsikt: «Kakaopulver mit weniger als 25 % Fettgehalt ist keine Normalware mehr».

Nu bröt stormen lös. I sina specialorgan <sup>1)</sup> «Nahrungsmittel-Warte», Blätter für Bekämpfung aller Nahrungsmittel-Entwertung, och Gordian, Zeitschrift für die Kakao-Schokoladen und Zuckervaren-industrie etc. kastade sig firman Reichardts vänner öfver dr Luckenack och hans föredrag, Gordians utgivare, Rieck, som 1895 uppfann den af Reichardt nu använda metoden, omförmäler, att han sålt sitt patent åt Reichardt vid en tidpunkt, då kakaofettets pris stod synnerligen lågt, och att det dyra inköpet af patentet ingalunda åsyftat att på af Luckenack förmodadt sätt göra affär, utan helt och hållet afsåg att producera den bästa möjliga vara. Att priset på kakaofett sedermera stigit så, att framställningen af fettfattigt pulver äfven ur denna synpunkt lönat sig, kan inte läggas firman Reichardt till last. Reichardts metod måste dessutom anses beteckna ett stort tekniskt framsteg, som öfriga fabrikanter ännu icke lyckats uppnå. Då det inte kan vara af intresse för oss att i detalj följa den polemik, som sedan dess förts, icke mindre än ett tjugotal skrifter hafva i frågan sett dagen, vill jag här, lämnande den nationalekonomiska frågan å sido endast beröra de viktigaste inläggen af kemiskt eller fysiologiskt innehåll.

Att dr Luckenack i likhet med professor Hüppe <sup>2)</sup> misstagit sig ifråga om sina förmodanden att det starka trycket i förening med den förmodade höga temperaturen <sup>3)</sup> skulle ofördelaktigt inverka på varans beskaffenhet, ådagalägges experimentellt af professor H. Matthes och F. Müller (Jena) <sup>4)</sup>. Till vännerna af fettfattig kakao ansluter sig professor E. Harnack <sup>5)</sup> i Halle, som finner, att den procentiska sammansättningen hos fettfattig kakao mera öfverensstämmer med «normalfödans» än den fettrikas.

<sup>1)</sup> Firman Reichardt har på begäran tillsändt mig ifrågavarande numror af nämnda blad.

<sup>2)</sup> Untersuchungen über Kakao etc.

<sup>3)</sup> E. Luhmann der Kakaokrieg I. c. anger temperaturen till 57°.

<sup>4)</sup> Beiträge zur Kenntniss des Kakaos. Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 1906. 12 Band, Heft 1 und 2.

<sup>5)</sup> Nahrungsmittel-Warte, Aërze-Nummer nov. 1905.

Det viktigaste inlägget i frågan har gjorts af R. O. Neumann, professor i hygien vid universitetet i Heidelberg, och hans undersökning har publicerats i Archiv für Hygiene, julihäftet 1906, samt finnes att tillgå i bokform under titeln «Die Bewertung des Kakaos als Nahrungs- und Genussmittel. Experimentelle Versuche am Menschen»<sup>1)</sup>. Ett referat af detta arbete gafs af dess författare vid det tidigare nämnda mötet i Nürnberg den 25 och 26 maj 1906.

I det följande skall författaren till dessa rader i den mån det för en öfverlämnad är möjligt redogöra för hufvudpunkterna i arbetet.

Neumanns undersökning afsåg att utröna i huru hög grad fett- och äggviteämnen i kakao af kroppen utnyttjas i en kakaorik föda, teobrominets verkningar och kakaons inverkan på faecesbildningen. Försöken utfördes med sju olika handelssorter, af dem fyra fettriika (bl. a. van Houten och Suchard) och tre fettfattiga, de sistnämnda framställda af firman Reichardt och bland dessa «Monarch»; dessutom anställdes några specialundersökningar öfver pulvrens kornstorlek och suspensionsförmåga. De resultat professor Neumann kommit till äro i korthet följande:

Vid kakaons tillgodogörande spelar till en början den omständigheten, huru kakaon konsumeras, allena för sig eller jämte annan föda, en betydande roll.

I förra fallet utnyttjas kakaoäggvitan minst, i det att kroppen tillgodogör sig blott 45 % af densamma. I det senare fallet har det visat sig, att kakaon nedsätter förmågan att assimilera äggviteämnen öfverhufvud

i födan <sup>2)</sup> allena tillgodogöres	82,5 %	af äggvitan
» » + 35 g kakao »	75 »	» »
» » + 100 g » »	56 »	» »

Förlusten förorsakas af den stora faecesbildning, som kakaon föranleder.

En lika viktig roll vid äggviteassimilationen spelar kakaons fetthalt. Ju mindre fett kakaon innehåller, desto mindre del af äggvitan kan kroppen tillgodogöra sig, och tydligast ger detta sig tillkänna, då kakao intages allena för sig.

100 g kakao med 34,2 % fett: utnyttjas	45 %	af äggvitan
100 g » » 15,2 » » »	24,8 »	» »

<sup>1)</sup> Verlag von R. Oldenbourg München und Berlin.

<sup>2)</sup> Korf, ost, fett, socker omkr. 780 g motsvarande vidpass 2 550 kal.

Fettassimilationen visar liknande växlingar. Rent kakaofett tillgodogöres till närmare 95 % eller i samma grad som fett i «normalföda», men i kakaon själf sjunker assimilationen till 87,1 % och vid större doser (100 g) sjunker procenthalten af assimileradt fett öfverhufvud.

Liksom vid äggviteassimileringen inverkar äfven här kakaons fetthalt, i det att fettriika kakaopulver inverka gynnsammare på fettets i födan utnyttjande än sådana med låg fetthalt.

I blandad föda <sup>1)</sup> + 100 g kakao med 34,2 % fett utnyttjas	89,6 %	af fett
» » » + 100 g » » 15,2 % » »	86,3 %	» »
» » » + 35 g » » 34,2 % » »	93,9 %	» »
» » » + 35 g » » 12,4 % » »	92,1 %	» »

Kakaoäggvitan är i stånd att ersätta en del af äggvitan i vanliga födoämnen och i så måtto ett näringsmedel.

Teobrominhalten förorsakar vid större mängder kakao öfvergående störningar i allmänbefinnandet, vid vanliga dagliga portioner à 20—30 g förnimmes en angenämt upplifvande verkan.

Neumanns pröfning af kornstorleken visar, att de Reichardska fabrikanterna voro finast pulveriserade, men det oaktadt visade de den allra sämsta suspensionsförmågan. Härtill återkommer jag nedan.

På grund af alla dessa samstämmiga vittnesbörd håller professor Neumann före, att den fettriika kakaon bör föredragas frammom den fettfattigare och föreslår, att man vid utfärdandet af en eventuell förordning måtte stadga en minimihalt af fett, och att denna måtte fastslås till 30 %.

Professor E. Harnack<sup>2)</sup> vill, sedan han tagit del af den neumannska undersökningen, skriva den ogynnsammare verkan de fettfattiga sorterna utöfva på den relativt större teobrominhalten räkning, och förmodar därjämte, att äggviteämnena vid beredning af pulver med låg fetthalt i högre grad altereras, hvilket borde stå i teknikens makt att afhjälpa. I detta sammanhang förtjänar framhållas en undersökning, som utförts af dr Pincussohn i Berlin<sup>3)</sup>, som har konstaterat att kaffe och fettarm kakao utöfva precis samma inverkan på magsaftsekretionen, under det fettriik kakao verkar betydligt svagare.

Då alla dessa undersökningar helt och hållet falla inom fysiologens och icke inom kemistens område, har jag, för att från fullt kompetent håll få höra ett uttalande, vänt mig till professor *Tigerstedt*, som visat mig det största tillmötesgående och haft älskvärdheten att genomläsa den litteratur jag disponerat öfver.

<sup>1)</sup> Korf, ost, fett, socker omkr. 780 g motsvarande vidpass 2 550 kal.

<sup>2)</sup> Deutsch-Medizin. Wochenschrift 1906 n:o 26.

<sup>3)</sup> Münchener Medizin. Wochenschrift n:o 26 1906 sid. 1248.

Om jag tolkat professor Tigerstedts åsikt rätt, skänker professor Tigerstedt Neumanns undersökningar sitt fulla erkännande, men framhåller tillika, att allt detta ju kan hafva sin betydelse, då det gäller stora mängder kakao, men att saken blir en något annan, då man tager i betraktande i huru små kvantiteter kakao förtäres per gång.

Neumann har experimenterat med minst 35 g per dag och denna mängd motsvarar väl omkring 6 à 7 koppar kakao, och hvem konsumerar väl åtminstone i vårt land sådana kvantiteter? Få torde dagligen konsumera ens 20 g. Om man således får i sig 6 g fett eller 3 g fett med denna kakao spelar det ur näringsfysiologisk synpunkt en ganska liten roll. Dessutom lida de personer, som hafva råd att dricka kakao äfven annars ingen brist på fett i sin föda.

En liten kalkyl med siffror hämtade ur tabell II för den fettrikaste, Suchard, och den fettfattigaste «Monarch» skall rent skematiskt förtydliga detta:

	<i>Suchard 20 g</i>		<i>Monarch 20 g</i>	
Ägghvita	3,76 g	12,8 kal.	Ägghvita	5,02 g 17,1 kal.
Fett	6,84 »	58,1 »	Fett	2,87 » 24,4 »
Stärkelse	2,27 »	9,1 »	Stärkelse	3,52 » 14,1 »
		80,0 kal.		55,6 kal

Skillnaden utgör 24.4 kal. Då hela ämnesomsättningen per dag representeras af 3000 kal. spela dessa 24,4 en försvinnande roll. Äfven i öfrigt måste vid mindre doser den fettfattigare kakaons oförmånligare verknin- gar reduceras. Professor Tigerstedt vill därför närmast göra hela saken till en smakfråga, ty kakaon är icke ett näringsmedel utan i öfvervägande grad ett njutningsmedel, då det med fördel kan förtäras blott i ringa kvantiteter.

Vid ofta nämnda möte i Nürnberg sistlidet år refererades hela kapitlet «Kakao und Schokolade» för Vereinbarungen af professor Beckurts, ordföranden för det utskott som behandlat frågan <sup>1)</sup>. Härvid beaktades Neumanns m. fl:s undersökningar. Referenten hänvisade till, att alla försök synas tala därför, att kakaopulver med högre fetthalt böra före- dragas framom sådana med lägre, och var personligen af den åsikt, att kakaomassan bör affettas endast i så hög grad, som för framställningen af ett pulver är obetingadt nödvändigt och ansåg fastställandet af en minimifetthalt erforderligt, men bestämmandet af detta gränstal skulle blifva beroende tills fortsatta undersökningar bringat mera ljus i saken.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel. 1906. Heft 1 und 2, sidd. 63—87.

Mötets resolution blef, att fastställandet af en minimifetthalt är önskvärdt, men lämnas beroende. Man ansåg sig nämligen icke berättigad att ingripa i frågan med några bindande beslut innan de neumannska försöken yttermera bekräftats.

Nästa sommar hafva vi kanske att emotse det definitiva beslutet.

I öfrigt fastställde mötet bl. a. följande definitioner och bestämmelser.

*Kakaomassa* är en genom uppvärmning och rifning ur de rostade och skalade kakaobönorna utan aflägsnande af fett och utan någon som helst tillsats beredd och i formar bragt produkt.

*Kakaopulver, affettad (entölter) kakao, löslig kakao, upplöst kakao* äro likabetydande beteckningar för en i pulverform bragt kakaomassa, efter det denna genom utpressning vid svag värme befriats från en del af sitt ursprungliga fett och i regeln underkastats en behandling under tillsats af kalium- resp. natriumkarbonat eller ammonium- resp. magnesiumkarbonat eller utsatts för ett starkt ångtryck.

*Kakaomassa* får icke innehålla några främmande vegetabiliska tillblandningar (stärkelse af alla slag, mjöl etc.), intet främmande fett. Renin- gen från kakaoskal (kakaodamm, kakaogrodde) bör drifvas så långt, som maskintekniskt är möjligt. Kakaomassa kvarlämnar 3—5 % aska och innehåller 52—56 % fett.

*Kakaopulver etc.* (se ofvan) bör icke innehålla några främmande vegetabiliska tillblandningar (stärkelse af alla slag, mjöl etc.) och intet främmande fett, och måste äfven såvidt maskintekniskt är möjligt, vara fritt från kakaoskal.

Fastställandet af en minimifetthalt är önskvärdt, men lämnas be- roende.

Vid endast pulveriserad kakao och vid med ammoniumkarbonat behandladt resp. för starkt ångtryck utsatt kakaopulver är halten af aska, i den mån mer eller mindre fett aflägsnats, större eller mindre; den måste, omräknad till kakaomassa med 55 % fett, vara den samma som för kakaomassa.

Det med kolsyrade alkalier (holländskt förfarande) resp. med mag- nesiumkarbonat upplösta kakaopulvret, får, omräknadt till kakaomassa med 55 % fett, icke kvarlämna mera än 8 % aska. Vattenhalten får icke öfverstiga 6 %.

De fabriker jag underkastat en granskning äro följande:

Ph. Suchard, Neuchatel  
W. J. Boon & Comp., Wormerveer  
A. Driessen, Rotterdam

Schweiz.  
} Holland.

Droste & Co, Haarlem	}	Holland.
C. J. van Houten & Zoon, Weesp		
De Erve H. de Jong, Wormerveer		
A. J. ten Hope, «Victoria», Rotterdam		
P. W. Gaedke, Hamburg	}	Tyskland.
Hewel & Veithen, «dr Lahmanns Nährsalz Kakao», Köln		
a/Rhein		
Kakao-Compagnie Theodor Reichardt, «Monarch», Hamburg-Wandsbek		
«Standard»		Danmark.
Chokoladfabriksaktiebolaget Motala, «Carobano»		Sverige.
Karl Fazer, Helsingfors	}	Finland.
Blomqvist & Co, Helsingfors		

Profven inköptes i originalpackningar om 100 à 125 g netto under slutet af mars och början af april förlidet år. Importen af de utländska sorterna torde skett redan föregående höst. «Monarch» inköptes i Wiesbaden i medlet af augusti.

Till kakaobönans viktigaste beståndsdelar höra kakaofett, stärkelse, ägghviteämnen, garfämnen, färgämnen, mineralbeståndsdelar samt teobromin och kaffein. Af dessa torde färgämnet (kakaorödt), teobromin och kaffein icke präexistera i bönorna, utan uppstå sannolikt vid «rotningen» och den därpå följande rostningen, ur en glykosid hvilken därvid under medverkan af ett diastatiskt ferment sönderspjälkes i glykos, kakaorödt, teobromin och kaffein

De beståndsdelar man vanligen bestämmer i ett kakaopulver äro vatten, aska, fett och ägghvita, och anges därutöver den obestämda resten såsom «kvävfria extraktionsämnen», hvarmed då förstås socker, dextrin, gummi, stärkelse, pentosaner och en hel del andra ämnen, hvilka till sin natur och konstitution ännu äro fullkomligt obekanta. Öfva bestämmer man äfven stärkelsen särskildt, äfvensom «Rohfaser» d. v. s. cellmembranen eller cellulosan och den densamma omhöljande kutikularsubstansen, lignin, samt främmande färgämnen.

Bestämningen af teobromin och kaffein utföres i allmänhet endast i det fall, att vid bestämningen af vatten, aska, fett, stärkelse, socker etc. misstanke uppstår, att någon förfalskning föreligger, eller om någon starkare afvikelse från den normala beskaffenheten gör sig märkbar, eller ock, om någon viss halt af teobromin garanterats.<sup>1)</sup> På kakaoskal göras: nuförtiden nu och då bestämningar.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 12 Band, Heft 1 und 2. Sid. 82.

Till den kemiska analysen ansluter sig en mikroskopisk undersökning. Genom den kan man vinna upplysning om närvaron af kakaoskal eller främmande stärkelse samt om kornstorleken.

För min del har jag i samtliga prof bestämt vatten, aska, kväfv fett och stärkelse samt gjort mikroskopisk undersökning. Därjämte har jag studerat de bästa metoderna för bestämning af teobromin och träfibrer (Rohfaser) och provat på främmande organiska färgämnen (Theerfarbstoffe).

#### Undersökningsmetoderna.

Den första manipulation jag företog med profven var att om möjligt omedelbart efter inköpet slå ut packningens innehåll i en stor skål och noggrant blanda pulvret. Härpå uttogs och avvägdes fyra prof à cirka 5 g; två för *fuktighetsbestämningen* och två för askbestämningen. De förstnämnda avvägdes i tarerade vägglas och infördes därpå i ett vattentorkskåp, där de höllos tills viktskonstans uppnåddes; hvilket tog 3 timmar i anspråk. Viktsförlusten uträknad i procent af den avvägda mängden gaf vattenhalten i profvet. Vid alla fuktighetsbestämningar och alla torkningar betjänade jag mig af vattentorkskåpet, för att under alla omständigheter haiva konstant temperatur och undvika möjlig öfverhettning.

I och för *askbestämningen* avvägde jag i en vägd platinaskål ofvanuppgifna mängd af den ursprungliga substansen och förkolade pulvret med en måttlig låga. Härpå utlakades ännu förhandenvarande kolrester med vatten, och lösningen filtrerades i en vägd platinadegel. Filtrum tvättades och föraskades i platinaskålen jämte kolresterna, hvarpå skålen efter afsvalningen vägdes. Lösningen i degeln afdunstades till torrhet på vattenbad, återstoden glödgades lindrigt, degeln fick kallna och vägdes. Summan af de båda på detta sätt bestämda askmängderna gaf mängden aska i profvet.

*Kväfvehalten* bestämdes i torrs substansen på vanligt sätt enligt Kjeldahl. Svafvelsyran, som användes, bestod af lika delar rykande och koncentrerad syra; en droppe kvicksilfver tillsattes. Efter 3 timmars upphettning var uppslutningen slutförd. Ett blindprof med reagenserna gaf ett högst obetydligt utslag, så att jag icke tagit det med i beräkningen. I förlaget bragtes 20 ccm normalsaltsyra, och titreringen utfördes med normal natronlut med metylorange såsom indikator. Jag använde normalsyra resp. lut både för den säkrare absorptionens och det skarpare färgomslaget skull. En full droppe normal natronlut (0,03 ccm) motsvarar vid den använda substansmängden (1,5—2 g) ungefär 0,02 % kväfv. Den största differens, som finnes mellan två parallellanalyser (se tabell I) uppgår till samma kvantitet, 0,02%. Detta visar, att man erhåller fullt

noggranna värden vid användande af  $\frac{1}{1}$  normallösningar. Vid byretternas afläsning betjänade jag mig alltid af «simmare», hvilken anordning tillät en afläsning på 0,01 ccm när.

Vid *fettbestämningarna* kom uteslutande torr, öfver natrium destillerad och förvarad eter till användning. Istället för ordet «fett» i tabellerna kunde det koncisare begreppet eterextrakt, användas, ty utom fett lösa sig obetydliga mängder af teobromin och kaffein. Vid eternas afdestillering falla de ut, men hela mängden är så pass liten, att de värden, som finnas upptagna under rubriken «fett» på sin höjd äro  $0,1\frac{0}{10}$  för höga. Begreppet fett måste därför anses vara fullt tillätligt.

Extraktionen, som pågick minst 12 timmar, vanligen öfver en natt, skedde ur ca 5 g torsubstans i soxhletapparater genom dubbla filterpappershylsor, af hvilka den yttre var af Schleicher & Schüll's kända fabrikat. Om pulver någon gång rycktes med ned i eterflaskan filtrerades lösningen före eternas afdestillering. Efter denna sistnämnda operation uppvärmdes flaskorna en half timme på kokande vattenbad, och bragtes sedan i en vacuumexsikkator, hvilken starkt evakuerades. Relativt icke obetydliga mängder eter syntes härvid i blåsor uppstiga ur fett. Sedan flaskorna stått en tid i exsikkatorn, och fettstelnat, vägdes de. Fettet var i flytande tillstånd genomskinligt och svagt gulfärgadt och hade en angenäm lukt, påminnande både om kakaons kända lukt och i vissa fall om de krydder, som ingå såsom aromatiserande tillsatser i många pulver. I fast tillstånd var fett nästan hvitt.

I och för *stärkelsebestämningarna* affettades och torkades jämsides tvenne portioner af pulvret. Med stärkelse förstår jag här i socker öfverförbara ämnen, och under denna rubrik falla äfven möjligen närvarande små mängder socker (glykoser). För att emellertid förvissa mig om, att jag, då jag underlät, att ytterligare med vatten eller 70  $\frac{0}{10}$  alkohol extrahera det fettfria pulvret, icke begick något fel af betydighet, pröfvade jag ett på antydtt sätt erhållet extrakt med Fehlings lösning. Resultatet gaf vid handen, att en extraktion kunde underlåtas. Bestämningarna utfördes då på följande sätt:

Två profver, torr, fettfri substans, om 3 g hvardera affettade särskildt för sig, infördes i tryckflaskor, hvarpå 100 ccm vatten tillsattes. Flaskorna upphettades i oljebad till 140° C. och höllas vid denna temperatur 3 $\frac{1}{2}$  timme. Man måste härvid noga tillse, att temperaturen icke får stiga afsevärdt högre. Redan vid 150° är fara för handen att stärkelsen skall förstöras. Efter förloppet af denna tid fingo flaskorna kallna och innehållet hälldes i dekanterglas, i vätskan droppades 2 ccm af en nyss beredd diastaslösning och vätskan digererades ungefär 30 minuter vid omkring 70° C. Härpå hälldes stärkelseslösningen på mått-

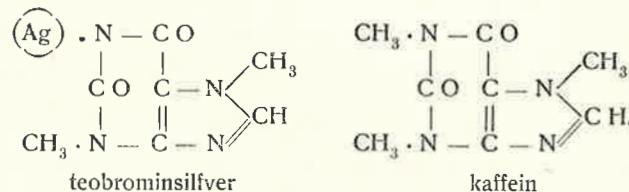
flaskor à 250 ccm, hvilka efter afsvalning fylldes till märket. Efter omskakning fingo flaskorna stå, tills vätskan något klarnat, hvarpå lösningen filtrerades genom ett veckadt filtrum. Filtringen visade sig vara en operation, som gick tämmeligen långsamt. Af filtratet afmättes med pipett 200 ccm, och denna kvantitet infördes i måttflaskor à 500 ccm och försattes med 20 ccm saltsyra, (spec. vikt 1,125), hvarpå flaskorna försedda med stigrör under högst 3 timmar upphettades i kokande vattenbad. Efter afsvalningen neutraliserades syran till största delen med natronlut, hvarpå lösningen affärgades med blyacetat, blyet utfälldes sedermera med natriumsulfat. Slutligen fylldes flaskan till märket och omskakades, hvarpå vätskan filtrerades. Filtratet var städse svagt gulbrunt till färgen. Af dessa filtrat aspippetterades 50 ccm, i hvilka dextrosen bestämdes viktsanalytiskt medels Fehlings lösning. Den afskilda kuproxiden affiltrerades genom ett med asbest beskiktadt rör, hvarpå oxiden reducerades och fick kallna i vätgasström. Genom multiplikation af den genom tabeller funna och beräknade drufsockermängden med 0,9 erhöles de värden på stärkelse, som finnas upptagna i tabell I.

Tabell I.

Fabrikat	I den ursprungliga substansen		I torrsubstansen		I den fettfria torrsubstansen	
	Vatten $\frac{0}{10}$	Aska $\frac{0}{10}$	Kväfve $\frac{0}{10}$	Fett $\frac{0}{10}$	Stärkelse $\frac{0}{10}$	
Suchard . . . . .	5,91 5,94	6,82 6,88	3,19 3,20	36,31 36,34	18,96 18,98	
Boon . . . . .	6,08 6,09	8,51 8,54	3,57 3,58	27,07 27,11	18,85 18,88	
Driessen . . . . .	7,61 7,65	6,01 6,03	3,27 3,28	31,62 31,70	19,47 19,48	
Droste . . . . .	4,24 4,32	9,00 9,07	3,35 3,35	29,12 29,30	20,75 20,80	
van Houten . . . . .	3,89 3,94	8,22 8,29	3,50 3,51	30,90 30,91	18,85 18,94	
de Jong . . . . .	7,26 7,36	8,13 8,16	3,25 3,27	33,00 33,19	18,90 18,36	
«Victoria» . . . . .	4,83 4,87	9,13 9,14	3,16 3,16	26,19 26,31	18,76 18,77	
Gaedke . . . . .	6,36 6,36	5,26 5,28	3,55 3,55	32,06 32,16	18,34 18,37	
Hewel & Veithen . . . . .	4,71 4,72	4,81 4,83	3,33 3,34	33,43 33,50	19,34 19,46	
Reichardt . . . . .	6,56 6,60	8,54 8,61	4,29 4,30	15,29 15,42	22,25 22,29	
Motala . . . . .	7,01 7,03	5,33 5,34	3,71 3,73	30,66 30,81	21,38 21,48	
«Standard» . . . . .	5,07 5,09	7,08 7,11	3,42 3,42	32,60 32,73	22,56 22,66	
Fazer . . . . .	3,65 3,66	4,60 4,63	3,58 3,58	32,15 32,24	21,18 21,25	
Blomqvist . . . . .	5,76 5,78	4,76 4,81	3,46 3,47	30,50 30,68	21,97 22,04	

Innan jag öfvergår till att granska de resultat ofvanstående tabell innehåller, vill jag egna några rader åt de olika metoder man kan använda för att bestämma teobromin och kaffein, cellulosa (Rohfaser) och kakaoskal.

I en studie öfver dittills kända och använda metoder att bestämma och åtskilja xantinbaserna i kakao publicerar W. E. Kunze <sup>1)</sup> en sådan metod. De äldre metoderna, hvilka äro för många att här kunna uppräknas, jag hänvisar endast till Kunzes uppsats och Vaubels Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen <sup>2)</sup>, finna ej nåd för honom. Kunzes förfaringssätt, som rekommenderas i Vereinbarungen <sup>3)</sup> är emellertid både dyrt och tidsödande. Han utfäller baserna ur svafvelsur lösning med ett stort öfverskott af fosformolybdänsyra (1:10). Efter 24 timmar affiltreras fällningen, hvarvid fettt merändels gör sig obehagligt gällande, och tvättas med stora mängder utspädd svafvelsyra. Härpå sönderdelas de fosformolybdänsyrade salterna med bariumhydrat, och öfverskottet af barium utfälles genom att inleda koldioxid. Vätskan indunstas härpå till torrhet, och ur återstoden extraheras baserna med kloroform. Hela proceduren tager i anspråk en tid af omkring 35 timmar. Kunze säger sig städse hafva fått blandningen af baserna fullkomligt ren och hvit, men andra hafva icke alltid lyckats lika bra. På laboratorium Fresenius i Wiesbaden hafva professor W. Fresenius och dr Grünhut funnit, att man i allmänhet icke bör underlåta att bestämma N-halten i återstoden. Härigenom blir emellertid Kunzes metod att åtskilja och bestämma teobromin och kaffein omöjliggjord. Kunze löser upp baserna i ammoniak och tillsätter ett visst antal ccm silfverniträt af känd titer. Härvid bildas teobrominsilfver, som faller ut. Kunze antager, att den H-atom hos teobrominet, som hos kaffeinet är substituerad med en CH<sub>3</sub>-grupp ersättes med Ag.



Denna fällning affiltreras, och filtrum tvättas, hvarpå öfverskottet af silfverniträt titreras tillbaka med rhodanammionium med ferriam-

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. anal. Chem. 33. 1.1894.

<sup>2)</sup> Del II sid. 469—471.

<sup>3)</sup> Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel. III, sid. 72.

moniumsulfat såsom indikator. Då jag utförde dessa operationer, gaf analysen en oväntadt hög halt af kaffein, = skilnaden mellan den vägda destillationsåterstoden och den på ofvanbeskrifvet sätt bestämda teobrominmängden. Jag drog då den slutsats, att basblandningen åtminstone icke alltid kan erhållas ren. Sedermera bekräftades mina åsikter af professor Fresenius. Kunzes metod att kvantitativt *utfälla* teobromin + kaffein anser jag vara utmärkt, men då slutprodukten icke alltid visat sig vara tillräckligt ren för att direkt kunna gifva summan af xantinbaserna, anser jag ett enklare, billigare och framför allt snabbare förfarande vara att föredraga, äfven om produktens renhet icke vore större än vid Kunzes metod. Jag är dock benägen att tro, att man i teobrominets utfällning med silfverniträt och öfverskottets titrering med rhodanammionium har ett medel att i den orena blandningen bestämma teobrominet ensamt för sig. Jag har nämligen på detta sätt i några fall kommit till rätt acceptabla värden. Annars kan man ju alltid tillgripa Kjeldahls metod, men begär då ett fel, om man hänför hela den funna kväfvemängden till teobrominet. Kaffeinmängden anses dock i allmänhet vara en quantité negligible, uppgående till högst 0,2 % <sup>1)</sup>.

Såsom exempel på huru sådana analyser utfallit, vill jag anföra några:

	Teobromin + kaffein %	Teobromin. %
Gaedke	1,85      1,88	1,41   1,46 <sup>2)</sup> )
Droste	—	1,62
Suchard	—	1,85
Victoria	—	1,65

Såsom synes skulle man af ofvanstående böra antaga, att i Gaedkes kakao skulle finnas omkr. 0,4 % kaffein, säkert hafva vi här att skaffa med minst 0,2 % föroreningar. De i högra kolumnen skrifna talen skilja sig icke synnerligen från de värden som finnas upptagna i König (medeltal 1,88) och äro något lägre, men analyser, som gifvit betydligt lägre värden än dessa, finnas äfven. Sannolikt ingår i König under rubriken theobromin äfven kaffein.

Utom metoder, sådana som t. ex. Kunzes, vid hvilka man utfäller xantinbaserna, har man utarbetat synnerligen enkla och lika tillförlitliga sådana, där man bringar baserna i lösning eller isolerar dem direkt ur kakaopulvret. Sådana äro Hilgers och Emingers <sup>3)</sup> samt Beckurts metoder.

<sup>1)</sup> König. Band I sid 1021.

<sup>2)</sup> A. Stutzer har funnit 1,28 %, König I Band sid. 1029.

<sup>3)</sup> Forschungsberichte über Lebensmittel 1894. 1. 292 och 3. 275 Ref. Zeitschrift f. anal. Chem. 40. 52 1901. Vereinbarungen III tid. 72.

Eminger extraherar först fett med ligroin, kokar återstoden med svafvelsyra och neutraliserar med bariumhydroxid. Härpå indunstas vätskan till torrhet, återstoden extraheras med kloroform. För att rena teobrominet från fett och kaffein behandlas det med koltetraklorid. Detta sistnämnda lösningsmedel afdestilleras därpå, och kaffeinet extraheras med vatten ur återstoden.

Jämte Fromme har Beckurts<sup>1)</sup> nyligen utarbetat en snabb, enkel och tillförlitlig metod, som intagits i den beslutna nya upplagan af «Vereinbarungen». Beckurts kokar i en tarerad flaska med återloppskylare 6 g pulver med 197 g vatten och 3 g utspädd svafvelsyra. Härigenom extraheras baserna och bindas vid svafvelsyran. Därpå tilfogas 400 g vatten och 8 g bränd magnesia och blandningen kokas en timme. Härvid frigöras baserna och hållas lösta i den rätt stora vattenmängden. Fettet göres samtidigt oskadligt. Efter afsvalningen ersättes det afdunstade vattnet och 500 g, motsvarande 5 g kakao, affiltreras. Sedan kan man drifva filtratet till torrhet, och på lämpligt sätt extrahera baserna. För att åtskilja teobromin och kaffein använder Beckurts koltetraklorid på samma sätt som Eminger. Jag har pröfvat ofvanbeskrifna metod och funnit den vara billig, snabb och enkel samt vida mera sympatisk än Kunzes.

J. Dekker<sup>2)</sup> har i en uppsats i en schweizisk tidskrift af alla föreslagna metoder ställt den becurtska i första rummet.

För att bestämma de s. k. «Rohfaser», hvarom tidigare i förbigående nämnts, har man hittills allmänt använt det gamla Weender-förfarandet: kokning af den fettfria substansen med 1 1/4 procentig svafvelsyra och därpå följande kokning med 1 1/4 procentig kalilut. Nu har man äfven föreslagit att börja använda Königs metod<sup>3)</sup>, som faktiskt ger riktigare resultat. Denna sistnämnda består däri, att man upphettar substansen med glycerin af spec. vikten 1 230, försatt med 20 g konc. svafvelsyra per liter. En timmes kokning anses tillfyllesgörande, hvarpå vätskan får svalna till vidpass 90°, då den utspädes med kokande vatten och filtreras genom ett tunnt asbestskikt. Fibrerna tvättas härpå med hett vatten, sedan med alkohol och eter. Filtrum förflyttas i en platinaskål, torkas, väges, glödgas och väges ånyo. Differensen ger oss mängden askfri cellulosa. Königs metod har det företräde framom det gamla förfaringssättet, att pentosaner icke vidare kunna påvisas i den olösta

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 1906. 12 Band. Heft 1 und 2 sidd. 77 och 83.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 12. Band Heft 1 und 2 sid. 76.

<sup>3)</sup> Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel. 1898 1. 3.

återstoden, hvilket är fallet vid Weender-förfaringssättet; enligt König kvarstanna varierande mängder ända intill 4/10 af de förefintliga pentosanerna bland cellulosan.

Matthes och Müller<sup>1)</sup> hafva anställt jämförande undersökningar öfver de båda metodernas lämplighet för kakao och funnit, att Königs, metod tillämpad på fettfritt kakaopulver ger alldeles för höga värden. Genom utkokning af cellulosan med alkohol, innan den bringas på filtrum får man emellertid densamma ren, och resultatet visa då en god öfverensstämmelse med Weendermetodens. De resultat, som vinnas genom den senare voro i allmänhet högre. Jag har något sysslat äfven med dessa bestämningar och i mitt tycke är det gamla förfaringssättet att företräda, emedan det praktiskt är lättare att utföra. I de nya «Vereinbarungen» nämnas båda jämsides. Då halten af cellulosa icke är något särskildt karaktäristikon för kakaopulver, har jag heller icke utfört några systematiska analyser.

En bestämning, som mycket låter tala om sig nu för tiden, är bestämningen af halten af kakaoskal.

På detta område härskar ännu stor villervalla, och man har försökt på många olika sätt lösa uppgiften, men hittills utan nämnvärd framgång. Filsinger<sup>2)</sup> påvisade först, att skillnaden i specifik vikt mellan skalen och kärnorna var så pass stor, att de senare kunna bortslammas i vatten, så att man på detta sätt kunde isolera skalen. Dr Filsinger är en af Tysklands främste kakaanalytiker, och firman Reichardt beslöt att ställa hans metod på prof. I vittnens närvaro tillblandades i tvenne pulver 5 6/10 pulveriserade kakaoskal, och genom mellanhänder fick dr Filsinger i uppdrag att bestämma skalhalten. Han attesterade en halt af 0,60 0/10 skal<sup>3)</sup>. Detta skedde 1899. År 1904 utlyste Verband Deutscher Schokoladenfabrikanten ett pris på 3 000 Rmk för en tillförlitlig metod, och år 1905 utlyste firman Reichardt<sup>3)</sup> ironiskt 5 000 Rmk för samma ändamål, allt tillsvidare utan påföljd.

Man har sökt hållpunkter för en sådan metod hos cellulosalhalten, som är olika hos skal (10—16 0/10) och kärna (2—3 0/10)<sup>4)</sup>, men stor osäkerhet yppade sig likväl vid närvaro af små mängder skal. Den största utsikten till en praktisk användning synes t. v. bestämningen af furfurolet resp. halten af pentosaner hafva. Enligt Dekker<sup>5)</sup> varierar pentosan-

<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntniss des Kakaos 1. c. sid. 96.

<sup>2)</sup> Zeitschrift öffentl. Chem. 1899. 5. 27; Drawe, Zeitschr. öffentl. Chem. 1903. 9. 161.

<sup>3)</sup> Nahrungsmittel-Warte, Chemiker-Nummer. Sept. 1905.

<sup>4)</sup> Legler Repert. analyt. Chem. 1884. 369.

<sup>5)</sup> Pharm. Centralh. 1905. 46. 363.



och Reichardt emballerade i papp eller papper, de öfriga i bleckburkar. Emballaget spelar, synes det, icke så synnerligen stor roll vis à vis vattenhalten.

I fråga om ägghvite-, ask- och stärkelsehalten kan några direkta jämförelser icke äga rum på grundvalen af tabell II, ty dessa beståndsdelars procenthalt äro ju beroende af pulvrets affettning. (Jmfr Reichardts «Monarch» 17,61 % stärkelse med en fetthalt af 14,35 % och t. ex. Suchard med 11,16 % stärkelse i ett pulver med 34,18 % fett). I stället kan denna tabell och i ännu högre grad tabell III gifva oss en vägledning för uttrönande af den upplösningsmetod som kommit till användning i de skilda fallen. Jag har med säkerhet konstaterat, att fyra profver: Gaedke, Motala «Carobano», Fazer och Blomqvist åtminstone delvis upplöstes med ammoniak eller ammoniumkarbonat. En antydning ger härom alla tabeller. I förening med en låg askhalt visa de en hög kvävehalt, (tab. I), resp. ägghvitehalt, (tab. II o. III). För att bestyrka antagandet har jag pröfvat samtliga pulver, på ammoniak med magnesia. Härvid behandlade jag pulvret med vatten och affiltrerade lösningen. Denna lösning gaf i hvarje fall på lackmus en reaktion på ammoniak, men i de fyra ofvan uppräknade fallen var reaktionen synnerligen tydlig, och en utpräglad ammoniakluft kunde förnimmas. Den svaga reaktion, som de öfriga profven gaf torde bero på naturligen närvarande ammoniak och asparagin.

Detta har jag funnit bekräftadt i en not i Königs stora verk<sup>1)</sup>, där asparaginkvävet hos kakaomassa anges till 0,023 % och ammoniakkvävet till 0,016 %, hos kakaopulver böra dessa kvantiteter vara något högre.

Till tabell II anknyter sig ett visst intresse genom den jämförelse den tillåter med äldre analyser. I allmänhet äro afvikelserna icke synnerligen stora. Något förbluffande är det emellertid, att ett prof af ett pulver, som analyserats i Sverige och befunnits hålla 1,24 % vatten, här på andra sidan hafvet visar en halt af 7,02 %, i allt öfrigt är öfverensstämmelsen god.

Nämnda pulver bär emellertid på omslaget orden «Patent-ångprepareradt» och häri ligger måhända förklaringen. Såsom vi ofvan sett, har det dessutom befunnits ammoniak-prepareradt. Fazers kakao har sedan 1895 förändrat sig relativt mycket. Nu innehåller den nära 8 % mera fett än då, öfriga beståndsdelar hafva aftagit i proportion härtill. Hvardera af de ifrågavarande analyserna finnas emellertid bifogade respektive firmors preparater.

<sup>1)</sup> Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. Band 1, sid. 1021, 4:de upplagan.

Tabell III.

	Vatten %	Aska %	Ägghvite- ämnen %	Stärkelse %	Fett	
Suchard . . . . .	4,05	4,68	5,15	12,84	7,77	
Boon . . . . .	3,68	5,15	5,34	12,66	7,80	
Driessen . . . . .	4,85	3,83	4,29	12,03	7,83	
Droste . . . . .	2,67	5,65	6,00	12,52	8,80	
van Houten . . . . .	2,51	5,20	5,60	13,48	8,03	
de Jong . . . . .	4,75	5,28	5,91	12,26	7,38	
«Victoria» . . . . .	2,91	5,48	5,86	11,27	7,90	
Gaedke . . . . .	4,09	3,39	3,73	13,37	7,51	
Hewel & Veithen . . . . .	3,12	3,19	3,34	13,12	8,13	
Reichardt . . . . .	3,46	4,50	4,88	13,18	9,25	
Motala . . . . .	4,42	3,37	3,73	13,62	8,70	
«Standard» . . . . .	3,31	4,63	4,99	13,23	9,43	
Fazer . . . . .	2,39	3,01	3,18	14,07	9,04	
Blomqvist . . . . .	3,65	3,03	3,30	12,90	9,10	
<b>Medeltal</b>	3,56	4,31	—	12,90	8,33	55
<b>Weigmann</b>	4,16	3,63	—	13,97	9,02	53,03 =

Summa 84,10 %  
Weigmann » 83,81 %

Såsom ofvan nämnts bör askhalten omräknas till kakaomassa med 55 % fett. I tabell III se vi icke blott askhalten, utan äfven öfriga bestämda beståndsdelar omräknade till kakaomassa med 55 % fett; noga taget är det, hvad vattenhalten vidkommer, onödigt, men emedan uti bestämmelserna intet finnes nämndt, huruvida askhalten skall beräknas till torr eller vattenhaltig kakaomassa med 55 % fett, har jag gjort hvardera beräkningen. Talen till höger hänföra sig till torr kakaomassa med 55 % fett och torde böra anses såsom de normgifvande.

Jag vill genast fastslå, att samtliga profver hvad askhalten vidkommer, bestå profvet, att döma af askhalten synas blott Boon, Droste, van Houten de Jong, Victoria och Suchard vara rent «holländska» till sin upplösningsmetod, deras askhalt är öfver 5 %. Reichardt och «Standard» äro mindre

utpräglade, sedan hafva vi de redan nämnda fyra, Fazer, Blomqvist, Gaedke och Motala, hvilka åtminstone till stor del använda ammoniumsalter. Till sist hafva vi Driessen, som synes använda hvarken alkalier eller ammoniumsalter, utan sannolikt vatten eller vattenånga, och Hewel & Veithen's «dr Lahmanns Nährsalz-Kakao», som enligt uppgift är upplöst med tillhjälp af organiska (växt-) salter i form af «dr Lahmanns Pflanzen-Nährsalz-Extrakt».

Vidare se vi, huru mellan de olika sorterna skillnaderna utplånas, så har t. ex. Reichardts «Monarch», som i de föregående tabellerna på grund af den låga fetthalten vidt skilt sig från alla öfriga, nu ställt sig i rad med dem. Skulle något af dessa preparater i annat afseende än vis à vis fetthalten i högre grad skilja sig från de öfriga, skulle detta genast träda i dagen. Så se vi det redan påpekade förhållandet mellan kväfvhalten och askmängden framträda, och kunna icke heller undgå att observera, att särskildt van Houtens kakao har en relativt hög halt af protein, oaktadt den bevisligen icke innehåller ammoniumsalter.

Skulle större eller mindre mängder främmande stärkelse hafva inblandats i något af profven, skulle detta gifva sig tillkänna, men i intet fall är stärkelseprocenten så hög, att man skulle kunna antaga detta.

För jämförelsens skull har jag under mina beräknade värden på kakaomassans beståndsdelar fogat de värden som Weigmann<sup>1)</sup> genom analys på kakaomassan funnit såsom medeltal af 7 olika bönsorter. Öfverensstämmelsen är skäligen god och särskildt väl stämma slutsumorna 84,10 % och 83,81 % öfverens.

Enligt Schmitz-Dumont<sup>2)</sup> kan man upptäcka en tillblandning af bruna organiska färgämnen genom att fälla ett extrakt af kakaopulver i 70 % alkohol med blyacetat. Vid ren kakao bildas en gröngrå till gult gröngrå fällning under det att vätskan affärgas; i närvaro af färgämnen är vätskan däremot färgad. Jag har provat föreliggande pulver på detta sätt och funnit dem fria från ifrågavarande färgämnen.

Detta hvad den rent kemiska undersökningen beträffar.

Genom mikroskopisk undersökning kan man vinna en och annan upplysning om beskaffenheten af ett kakaopulver. Så kan man t. ex. konstatera närvaron af kakaoskal och främmande stärkelse, men framför allt bilda sig en uppskattning om kornstorleken. Kakaostärkelsen utmärker sig genom sina i förhållande till annan stärkelse relativt små korn.

I och för den mikroskopiska undersökningen kan man preparera pulvret på olika sätt. Neumann behandlar pulvret, (1 g) under kokning med natronlut (20 ccm) och tillsätter därunder vatten (75 ccm) och

<sup>1)</sup> König. Band I, sid. 1 026.

<sup>2)</sup> Zeitschrift öffentl. Chem. 1903. 9. 313.

fogar efter en kvart timmes kokning ytterligare 200 ccm vatten till. Härvid förtvålas fettets och stärkelsen sväller upp och går i lösning, och om någon specifik kornstorlek kan man icke vidare enligt mitt tycke tala hos den slemmiga massa, som resulterat af behandlingen. I stället befriade jag pulvret från fett genom extraktion med eter och kokade vidpass 0,5 g af det fettfria pulvret under högst 5 minuter i 100 ccm vatten. Pulvrets tyngsta och största beståndsdelar sjönko snabbt till botten, vätskan afhölls och bottenpartiet undersöktes efter behandling med kloralhydrat i glycerin under mikroskopet. Det visade sig, att kornen bibehållit klara och skarpa konturer, hvilket borde garantera, att man på detta sätt erhåller en riktig bild af deras storlek och utseende.

Af hvarje pulver framställde jag på detta sätt flera preparater och bland dessa utvalde jag det, där de största kornen funnos, men med hänsyn till att bilden så vidt möjligt gaf en åskådlig allmänbild af pulvrets utseende. Såsom särskildt lyckade i sistnämnda hänseende vill jag framhålla fotogrammen af Suchard och «Victoria».

Med tanke på ett återgifvande i tryck af de bilder mikroskopet visat, fann jag det vara i högsta grad eftersträfvansvärdt, att om möjligt på fotografisk väg återgifva dem. Med benäget tillstånd af professor *Heinricius* har jag haft förmånen att för detta ändamål använda barnbördshusets mikrofotografiska apparat och jag är assistentläkaren vid denna inrättning, dr *Walter Wegelius*, stor tack skyldig för den hjälp och ledning han med största beredvillighet lämnat mig. Såsom resultat af detta mitt samarbete med dr *Wegelius* hafva framgått de mikrofotogram, som sammanställts på bifogade plansch. De visa pulvrens utseende vid en lineärförstoring om 50 gånger och i samma skala som fotografierna tagits.

Redan vid en flyktig blick på planschen faller den stora olikheten i pulvrens finhetsgrad i ögonen. Man särskiljer hafvudsakligen tre olika kategorier. Till den första kunna hänföras «Monarch», «dr Lahmanns Nährsalz-Kakao», de Jong, Fazer, Suchard och Motala «Carobano», hvilka i jämförelse med de öfriga äro särdeles väl pulveriserade. Till den andra kategorin ville jag föra Blomqvist, Gaedke, Driessen och «Victoria» samt till den sista: van Houten, Boon, Standard och Droste.

Ju mera finfördelat ett pulver är, i desto högre grad måste det hållas suspenderadt i vatten och följaktligen i drycken göra sig fördelaktigare samt vara lättare smältbart. Men icke ensamt kornstorleken spelar i förstnämnda afseende en roll, «upplösningen» i förut antydd mening är härvid jämte fetthalten den utslaggifvande faktorn. «Upplösningen» med alkalier, ånga etc. göres ju främst i detta syfte och enligt Neumanns undersökningar hålles ett pulver bättre suspenderadt i den

mån fetthalten är högre. Jag kan icke underlåta att framhålla, att våra inhemska fabriker, främst Fazers, i alla dessa afseenden äro gynnsamt ställda.

I tre af preparaten (Suchard, Motala «Carobano» och Fazer) se vi delar af tydlig cellstruktur. Med tillhjälp af ett af herr Karl Fazer till mitt förfogande ställt prof af kakaoskal, har jag konstaterat, att de härröra från ett ytterst tunnt cellskikt i skalet. Tidigare har nämnts, att kakaopulver, så vidt det maskintekniskt är möjligt, böra befrias från kakaoskal. Om man nu det oaktadt anträffar rester af kakaoskal i ett pulver, är det därmed alls icke sagdt, att fabrikanter icke skulle rena sin vara tillfylles, ty helt och hållet fritt från skal, kan pulvret knappast fås, och med ifrigt sökande skall man väl också i de flesta kakaopulver finna skaldelar af det omfång, som i de tre nämnda.

Till slut vill jag rörande undersökningen i dess helhet framhålla, att man naturligtvis på grund af analys på innehållet i *en* burk af en vara icke kan bilda sig en fullt säker uppfattning om arten af den vara en fabrikant levererar, ty härtill skulle erfordras ett generalprof och ofta upprepade undersökningar, men såsom bevis på hurudan vara man vid inköp *kan råka få*, försvarar den sin plats.

Ingen torde köpa sitt kakaopulver på grund af analysattester, utan med ledning af sin tungas smak och ofta väger härvid en angenäm krydda, som intet har att skaffa med varans sammansättning och renhet, tyngre i vågskålen än alla öfriga möjliga fördelar. För den som intresserar sig för sin speciella kakaos sammansättning, finnas siffror ofvan att tillgå, och konsumenterna af ofvan analyserade pulver kan jag betyga, att hvilket pulver de än välja, är det en af allt att döma ren och oförfalskad vara. Vattenhalten har dock i en stor del fall visat sig vara alltför hög.

Analytikerns uppgift är att med ledning af för tiden gällande grundsatser objektivt granska och bedöma varan.

Undersökningen har utförts å Polytekniska Institutets kemiska laboratorium.

## Om den galvaniska kombinationen Cd | Cd Cl<sub>2</sub> | Hg<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> | Hg.

Föredrag hållet vid Finska kemistsamfundets sammanträde fredagen den 9 nov. 1906, af *L. William Öholm*.

De af metaller och elektrolyter sammansatta element, hvilka användas som elektriska normaler, hafva åtminstone inom vissa gränser blifvit mycket omsorgsfullt undersökta. Så förhåller det sig t. ex. med Clark-, Cadmium- och Weston-elementen. Dessa undersökningar gälla dock hufvudsakligen kombinationer med mättade eller starkt koncentrerade lösningar, hvilka just för dessa element som normaler äro i användning. Af de tre nämnda hydrokedjorna har på senare tider särskildt Weston-elementet kommit i bruk, ty de nyaste undersökningarna hafva visat att det är möjligt att reproducera detsamma med en mycket hög grad af noggrannhet, hvarjämte dess temperaturkoefficient är så liten att den, blott temperaturvariationerna ej äro alltför stora, helt och hållet kan negligeras.

Under tidernas lopp hafva äfven andra kombinationer föreslagits och delvis användts, men de hafva ej erhållit den betydelse som tidigare nämnda, enär de ej visat sig uppfylla alla de fordringar, som måste ställas på ett normalelement. Så har t. ex. Ostwald som normal försökt införa det s. k. Helmholtzska elementet och därvid genom en lämplig halt hos Zn Cl<sub>2</sub>-lösningen sökt erhålla ett element af 1 volts spänning. Öfver denna kombination torde emellertid ej några undersökningar utförda under längre tid föreligga, hvarför osäkerhet råder angående elementets lämplighet. Kalomeln har i allmänhet ansetts som en dålig depolarisator och Zn Cl<sub>2</sub> som en i kemiskt hänseende tämligen osäkert definierbar kropp.

Elektromotorska kraftens förhållande vid olika koncentrationsgrader hos de nämnda elementens lösningar har i allmänhet ej, eller åtminstone i ganska ringa grad, blifvit undersökt. Likaså äro de kombinationer, som vid de första kvalitativa försöken ej visat sig särskildt lämpliga till normaler, i elektriskt afseende endast föga kända. Så förhåller det sig t. ex. med kombinationen Cd | Cd Cl<sub>2</sub> | Hg<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> | Hg. W. Jaeger och R. Wachsmuth nämna, att detta element har en elektromotorisk kraft ungf.  $\frac{2}{3}$  volt och en temperaturkoefficient 0,0001 v/gr. Försök hade nämligen utförts i denna riktning för att i Cd-elementet i st. f. merkurosulfat, som tidigare endast med svårighet erhöles rent, införa kalomel, som en kemiskt säkrare definierad kropp. Emellertid anger Jaeger senare, att kadiumklorid-elementen hafva  $\frac{3}{4}$  volts spänning och en temperaturkoefficient = - 0,00025 v/gr. Detta enligt mätningar af Czapski. Emedan dessa uppgifter helt och hållet stå i strid med hvarandra, tog jag närmare reda på Czapskis undersökning, och framgick det däraf, att han användt vid det element, som visade ungf.  $\frac{3}{4}$  v. spänning, en utspädd lösning (ungf. 0,75 - n), och erhöles han faktiskt för denna kombination en positiv temperaturkoefficient = 0,000186. För ett annat element däremot, som hade

den något ovanliga sammansättningen  $Cd | Cd Cl_2 | Ag Cl | Ag$ , erhöles den negativa koefficienten — 0,00025. Hvad denna koefficient för öfrigt vidkommer, så torde den vara synnerligen osäker, ty en beräkning enligt C:s mätningar ger i vissa fall t. o. m. en positiv koefficient. Här framträder nämligen en omständighet, vid hvilken Czapski ej fäst något afseende, nämligen den, att elementet förefaller att hafva försvagats med tiden. Hvad hans celler för öfrigt vidkommo, så bestod den negativa polen af Cd-metall, hvars renhet han betviflar, ty den öfverdrogs ganska snart i  $Cd Cl_2$ -lösningen med ett blåsvart skikt. Vidare uppkommo i elementen kemiska reaktioner, hvilka åstadkommo en tjock vit beläggning på metallen.

Då resultaten af antydda undersökningar öfver kombinationen  $Cd | Cd Cl_2 | Hg_2 Cl_2 | Hg$  måste betraktas såsom synnerligen osäkra och ofta stridande mot hvarandra, så ansåg jag det löna mödan att underkasta densamma en ny granskning, särskildt som den uppfyller villkoret för ett normalelement, ty den är ju ett i jämvikt befintligt reversibelt kemiskt system med konstanta faser, och bör göra detta i högre grad än det Helmholtzska elementet, enär  $Cd Cl_2$  är en i kemiskt afseende väl definierad kropp. För att erhålla en möjligast allsidig bild af kadmiumkloridcellens förhållande i elektriskt afseende har jag därför sökt utrona särskildt koncentrationens och temperaturens inflytande på spänningen.

Hvad sammansättningen af de element jag undersökt vidkommer, så har den skett på det för normaler vanliga sättet. Kärlen utgjordes af de s. k. Rayleigska H-rören. En del hade platinaelektroderna insmälta i botten; vid andra åter insmältes elektroderna i glasarör, hvilka sedan nedsattes i kärnen, emedan det för temperaturkoefficientens bestämmande var bekvämare att använda en vanlig vattentermostat i st. f. petroleumbad. Då det visade sig att såväl den Cd-metall som den kadmium- och kvicksilfverklorid jag erhöles från Kahlbaum voro synnerligen rena, så har jag i allmänhet hvad elementens kemiska sida vidkommer användt handelsvaran direkte och endast i en del fall omkristalliserat  $Cd Cl_2$  för att se, hvilken inverkan detta kunde hafva på resultatet, emedan saltet ursprungligen var svagt surt. Före omkristalliseringen neutraliserades det därför med Cd O. Endast det som positiv elektrod använda kvicksilfret renades mycket noggrant genom omskänning med ansyrad merkuro-nitratlösning och destillation i vacuum. Amalgamet innehöll 12,5 % Cd och framställdes genom sammansmältning af Cd och Hg i en porslinsskål på vattenbad. På så sätt erhålles en likformig blandning och endast obetydligt oxid bildas. Då amalgamet skulle införas i ett kärl uppvärmdes det först på vattenbad, tills en lätt flytande massa erhöles. Från dess inre uppsögs sedan i en varm pipett en lämplig kvantitet, som från pipetten fick rinna på elementkärlets botten. Äfven kvicksilfret, pastan och lösningen ifylldes på samma sätt med för detta ändamål gjorda pipetter. Vid kalomelpastans framställning förfors analogt med hvad fallet är vid konstruktion af normal-kalomelektroder.

Mätningarna utfördes till en början enligt den Poggendorffska kompensationsmetoden med mätbrygga och Lippmann-kapillarelektrometer som nollinstrument. Som arbets-element användes en ackumulator och som normal ett Weston-normalelement, hvars elektromotoriska kraft ut-

gjorde 1,019 v. vid rumstemperatur. Emellertid fann jag snart, att denna metod under förhandenvarande förhållanden vid mätningen ej var särdeles noggrann, ty felafsläsningar om 0,001 trommelhvarf å mätbryggan inverkade ca 2 enheter på 4:de decimalen i resultatet, hvarför jag senare använde en kompensationsapparat (potentiometer) från Siemens & Halske. Med denna kunde mätningarna utföras med en noggrannhet af 0,00001 voll. Som nollinstrument användes nu en spegelgalvanometer, Deprez-d'Arsonval, från J. Carpentier. Dess känslighet utgjorde  $24,5 \times 10^{-10}$  amp. per skaldel och en meters tubafstånd.

För utronandet af de skilda cellernas temperaturkoefficienter var det nödigt att under en längre tid hålla dem vid konstant värmegrad, för att jämvikt vid denna temperatur skulle hinna inträda inom hvarje element. De höllos därför under mätningarna i en termostat, och då de flesta celler voro så inrättade, att de utan vidare kunde placeras i en vanlig vattentermostat, så användes en sådan för ändamålet. Endast elementen C och III af den vanliga normaltypen med i botten insmälta elektroder placerades i ett glaskärl fyllt med petroleum, hvilket äfven sattes i termostaten. Temperaturens inflytande undersöktes inom området ungf.  $9^{\circ}$  —  $30^{\circ}$  C. med olika intervaller.

Innan jag öfvergår till att redogöra för de resultat, till hvilka undersökningen i fråga tillvidare ledt, vill jag nämna något om teorin för en dylik galvanisk kombination. Som orsaken till strömalstring i ett galvaniskt element hafva vi i främsta rummet att anse upplösningen och utfällningen af metall vid elektroderna. Då dessa och af dem påverkade processer alltid äro åtföljda af utveckling eller absorption af värme, så är det ju klart, att ett galvaniskt element kan underkastas en termodynamisk analys. Oaktadt denna, såsom varande en rent matematisk kalkyl, rätt handhafd lämnar otvifvelaktigt riktiga resultat, så ger den likväl ingen åskådlig bild öfver förloppet inom elementet. Jag skall därför i detta sammanhang hålla mig endast till grunddragen af den osmotiska teorin, hvilken lämnar en tydlig föreställning om själfva mekanismen vid strömalstringen. Tillgängliga för beräkning blifva härvid visserligen endast mycket utspädda lösningar, men betraktelsen gäller dock kvalitativt äfven för koncentrerade.

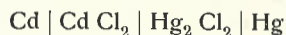
På samma sätt som vi med ett ämnes ångtryck förstå substansens sträfvan att öfvergå i ångtillstånd, så definiera vi ett ämnes lösningstryck såsom dess sträfvan att öfvergå i lösning. Under det upplösningen fortgår t. ex. af socker i vatten, ökas det osmotiska trycket. Lösningen blir slutligen mättad. Då kan under förutsättning, att temperatur och tryck hållas konstanta, ej mera substans gå i lösning; det osmotiska trycket är lika med lösningstrycket och jämvikt har inträdt. Samma resonemang kan man tillämpa på enkla ämnens, främst metallers, öfvergång i jontillstånd. Vi tänka oss t. ex. ett ämne i beröring med vatten, hvilket är mättadt med ifrågavarande ämnes jon. Då kunna inga nya joner mer ingå från ämnet ifråga i vattnet, ty lösningstrycket, som i detta fall kallas det elektrolytiska lösningstrycket, kompenseras af det lika stora osmotiska mottrycket. Genom en sådan föreställning kan man komma till förklaringen för uppkomsten af en potentialdifferens vid beröringen mellan en metall och en vätska. Metallerna kännetecknas ju därigenom

att de kunna öfvergå i lösningar endast i form af positivt laddade joner, hvilka där antingen förbli i frihet eller också kunna de förena sig med lösningens negativa joner till elektriskt neutrala molekyler. Nedsättes en metall i rent vatten så ingå til följd af det elektrolytiska lösningstrycket några metalljoner i vattnet. Därigenom blir metallen negativt och lösningen positivt laddad och vid beröringsytan uppkommer ett s. k. elektriskt dubbelskikt. De med positiv elektricitet i vattnet utsända jonerna och den negativa metallen attrahera hvarandra, med andra ord det uppstår en potentialdifferens. Det elektrolytiska lösningstrycket sträfvar att drifva allt flere joner i lösningen; dubbelskiktets elektrostatiska attraktion motverkar detta, och jämvikt inträder sedan bägge blifvit lika. Emellertid föra jonerna med sig så stora elektricitetsmängder, att ett jämviktstillstånd inträder redan innan en vägbar mängd joner gått i lösning. För rent vatten bestämmes således potentialdifferensen uteslutande af lösningstrycket. Men införa vi en metall i lösningen af dess salt, så ingå i lösningen redan tidigare metalljoner, hvilkas osmotiska tryck motverkar inträdandet af nya joner. Nu kan det ju inträffa att metalljonernas i lösningen osmotiska tryck är lika med lösningstrycket. I så fall utträda inga nya joner ur metallen och ingen laddning och intet dubbelskikt bildas. Har metalljonernas osmotiska tryck åter ett annat värde, så få vi följande två fall, beroende af om lösningstrycket är större eller mindre än det osmotiska. I förra fallet gå joner i lösning, ett dubbelskikt bildas och metallen blir negativt, lösningen positivt laddad. I senare fallet utträda åter joner ur lösningen och slå sig ned på metallen. Därigenom blir denne positivt laddad och lösningen, som förut innehöll lika mycket positiv som negativ elektricitet, blir negativ. Det bildas således åter ett dubbelskikt, hvars attraktion i detta fall adderar sig till lösningstrycket och motverkar det osmotiska tills jämvikt inträder. Betecknas lösningstrycket med P, det osmotiska trycket med p, metallen med m och lösningen med l, så kunna de tre nämnda fallen sammanfattas i följande likheter:

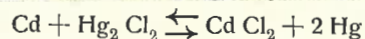
$$\begin{array}{ll} P = p & \text{Ingen potentialdifferens.} \\ P > p & m - l +. \\ P < p & m + l -. \end{array}$$

Nu visar det sig att alla oädla metaller som t. ex. Zn, Cd, Ni och Fe blifva negativa i lösningar af deras salter. Detta betyder att deras elektrolytiska lösningstryck är så stort, att man ej kan drifva upp metalljonernas osmotiska tryck till samma värde. Ädla metaller som Ag och Hg blifva vanligen positivt laddade. För öfrigt är lösningstrycket ej konstant utan beror af koncentration och temperatur.

Tillämpa vi nu ofvanstående på kombinationen



så inses utan vidare, att till följd af hög elektrolytisk lösningstension Cd-joner från metallen drifvas i lösningen, hvilken således blir positiv och kadmumpolen negativ. På kvicksilfret åter utfalla positiva kvicksilfverjoner och omsättningen eger rum enligt följande formel:



där riktningen från venster åt höger motsvarar urladdning, den åter från höger åt venster laddning. Sålänge elementet är slutet kunna hvarken Cd-joner gå i lösning eller Hg-joner falla ut utom i ovägbara mängder. Först då polerna förbindas försiggår reaktionen. De båda laddningarna komma åt att förena sig, potentialskillnaden, som uppkommit genom upp-lösning och utfällning af metall, utjämnas, ny Cd går i lösning och en ekvivalent mängd Hg utfälles o. s. v. Sålunda erhålles en enkel och klar föreställning om förloppet i ett galvaniskt element.

Då jonernas osmotiska tryck motverkar metallens elektrolytiska lösningstension, så är det klart att den kraft, som bringar t. ex. Cd-jonen i lösning, måste blifva desto mindre ju starkare koncentrerad Cd Cl<sub>2</sub>-lösningen är, ty det osmotiska trycket p. är ju direkte prop. mot lösningens koncentration. Elektromotoriska kraften hos Cd Cl<sub>2</sub>-elementet måste således växa om lösningen utspädes, hvilket äfven framgår af det följande.

Jag har tills vidare undersökt 16 element, hvilka nästan alla i ett eller annat afseende voro olika sammansatta, och vill jag i det följande lämna en kort resumé af de resultat, till hvilka denna undersökning ledt. Cd Cl<sub>2</sub>-halten i de skilda cellerna var helt olika börjande från element med ständigt mättade ungf. 7,7 mol. n. till sådana med starkt utspädda 0,1 mol. normala lösningar. De två första elementen, hvilka betecknats med A och B, innehöllo en vid rumstemperatur mättad Cd Cl<sub>2</sub>-lösning (starkt sur Mercks preparat). Den negativa polen i A bestod af en amalgamerad Cd-staf. De öfriga voro alla sammansatta af Kahlbaums preparat och af dem hade äfven R och S amalgamerade Cd-stafvar som negativa poler. R innehöll 1 mol. n. och S 0,1 mol. normal Cd Cl<sub>2</sub>-lösning.

Följande tabell anger lösningens halt i de öfriga cellerna. I den öfre raden ingår deras beteckning.

c.	III.	I	II	IV	V	L	M	N	O	P	Q	
Ständigt mättade.		Mättade vid omkring 3—4° C.				3,836	2	1	0,5	0,25	0,1	mol.
normal Cd Cl <sub>2</sub> -lösning *)												

#### Elektromotoriska kraften.

Kadmiumklorid-elementets spänning ligger betydligt under 1 volt och skulle således denna kombination, i fall fortsatta undersökningar visa dess lämplighet som användbar normal, lämna en sådan af jämförelsevis låg spänning såsom af följande jämförelse vid 20° C. mellan detta Clark- och kadmiumsulfat-elementet framgår.

Clark.	Kadmiumsulfat.	Kadmiumklorid C. och III.
1,4267	1,0186	0,6717

Vid likartad sammansättning är sistnämnda elements elektromotoriska kraft således 0,3469 v. lägre än den vanliga kadmium-normalens. Ungefär samma skillnad eller 0,3463 förefinnes äfven mellan Weston-normalen och liknande kadmiumkloridkombination vid rumstemperatur 20°

Weston	I och II
1,0191	0,6728

\*) Utförliga tabeller öfver de skilda mätningarna finnas i Öfversikt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar XLVII, 1905—1906, n:o 19, hvarför i detta sammanhang endast allmänna slutledningar angifvas.

Äfven det Helmholtziska elementets elektromoriska kraft är betydligt lägre än Clark-cellens, hvarför den allmänna regeln torde gälla, att galv. element innehållande saltlösningar i form af klorider visa betydligt lägre spänning än de, som äro sammansatta af motsvarande sulfater. Hvad elementen C och III för öfrigt vidkommer så differera de något från hvarandra ungf. 0,00006 v., hvilket möjligen beror på den något olika förbehandlingen vid sammansättningen.

I fall den negativa elektroden består af amalgamerad Cd-staf i st. f. af 12,5 % amalgam så ökas spänningen med ungf. 0,049 v., hvilket framgår af jämförelse mellan två och två af följande i öfrigt lika sammansatta celler.

Mättad lösning	18,2° C.;	1 mol.-n. 17,8° C.;	0,1 mol.-n. 17,8° C.
Amalg. Cd-staf	A = 0,7161	R = 0,7538	S = 0,7933
12,5 % Cd-amalg.	B = 0,6675	N = 0,7032	Q = 0,7446
Differens	0,0486	0,0506	0,0487

Elementen A, R och S antogo ej genast efter sammansättningen så höga värden som ofvan angifna, utan ökades spänningen småningom anefter som kvicksilfret diffunderade in i Cd-stängerna.

*Koncentrationens inflytande.*

Kadmiumkloridlösningens koncentration visade sig utöfva ett betydande inflytande på elektromotoriska kraftens storlek. Såsom af alla försök framgått och efterföljande tabell för ungf. 20° C. utvisar, stiger spänningen med utspädningen och framträder detta särskildt vid större förtunnningar.

C = 0,6716 ;	M = 0,6933 ;	P = 0,7277 ;	A = 0,716
II = 0,6728 ;	N = 0,7040 ;	Q = 0,7458 ;	R = 0,7542
L = 0,6798 ;	O = 0,7154 ;		S = 0,7933

Om man afsätter i ett koordinatsystem koncentrationerna som abscissor och motsvarande elektromotoriska krafter som ordinator, förlöper kurvan fullt kontinuerligt men visar en ganska stark stigning vid mera utspädda lösningar.

*Temperaturens inflytande.*

Kadmiumklorid-elementet förefaller att åtminstone vid mättade lösningar vara i högre grad beroende af temperaturen än kadmiumsulfatcellen. Under motsvarande förhållanden är nämligen den senares temperaturkoefficient ungf. — 0,00004 v/gr. och den förras — 0,00007 v/gr. Clark-elementets temperaturkoefficient åter är — 0,00119 v/gr. I jämförelse med detta sistnämnda ställer sig således Cd Cl<sub>2</sub>-cellen fördelaktigare.

Hvad temperaturkoefficienterna för de skilda cellerna af kombinationen Cd | Cd Cl<sub>2</sub> | Hg<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> | Hg för öfrigt vidkomma, så synes en betydande stegring af dem förefinnas med utspädningen, så att koefficienten ifrån ett negativt värde ungf. — 0,00007 vid rumtemperatur för den vanliga normaltypen med vid alla temperaturer mättad lösning stiger till ett positivt värde + 0,0005 v/gr. för element fyllda med 0,1 mol.-normal lösning.

Denna stigning vid rumtemperatur framgår af följande tabell:

14,7° — 20,1°						
C.	III.	II.	L.	M.	N.	O.
— 0,00074 ;	— 0,00068 ;	+ 0,00026 ;	0,00026 ;	0,00030 ;	0,000352 ;	0,00040
P. Q. R. S.						
0,00045 ; 0,00050 ; 0,00014 ; 0,0003						
10,45° — 25,5°						
C.	III.	II.	L.	M.	N.	O.
— 0,000073 ;	— 0,000074 ;	+ 0,00026 ;	0,00026 ;	0,00030 ;	0,000356 ;	0,000407
P. Q. R. S.						
0,00045 ; 0,000506 ; 0,00014 ; 0,0003						

Af koefficientvärdena för cellerna R och N samt S och Q framgår, att ett kadmiumklorid-element har för samma koncentration af lösningen betydligt mindre temperaturkoefficient ungf. 0,0002 v/gr. ifall dess negativa pol består af en amalgamerad kadmiumstaf i st. f. af vanligt amalgam.

För att få reda på huru dessa koefficienter skulle förhålla sig inom olika temperaturintervaller, så undersöktes cellernas spänning inom ett ganska vidt temperaturområde 9°—30° C. (se tabl. I. c.). Häraf framgick att elektromotoriska kraften hos Cd Cl<sub>2</sub>-elementet i allmänhet ej är någon lineär funktion af temperaturen, ty koefficienten förändras med denna och är temperaturstegring särskildt vid koncentrerade lösningar alltid åtföljd af en tillväxt i koefficientens absoluta värde. För elementet III fann jag en kontinuerlig förändring vid stigande temperatur från värdet — 0,000060 vid värmegrader mellan 9,9°—14,7° till värdet — 0,000114 mellan temperaturerna 25,5°—29,0°. Ungefär samma förhållande visade elementet C. Äfven hos de med mera koncentrerade lösningar (utan kristaller) fyllda cellerna framträder denna omständighet såsom af följande expl. framgår.

Elementet II.	9,9°—14,7°	temperaturkoefficient	0,00025	
»	»	25,6—29,5	»	0,00028
»	L.	9,9—14,7	»	0,00025
»	»	25,6—29,6	»	0,00028

Vid elementet M föreföll temperaturkoefficienten att vara fullkomligt lineär och vid alla undersökta temperaturer ungf. 0,00030. På samma sätt förhöll det sig med N, där dess värde var 0,000354. Vid cellerna O, P och Q, hvilka innehöllo de mest utspädda lösningarna framträdde ett svagt aftagande i koefficientens värde med stigande värmegrader. Då variationerna emellertid voro ytterst små, så att de uppträdde endast vid femte och sjätte decimalerna råder om detta såsom det synes rätt egendomliga förhållande ännu stor osäkerhet innan ytterligare noggranna mätningar utförts.

Hvad temperaturvariationer för öfrigt vidkomma, så inställde sig elementen rätt snabbt med temperaturen, särskildt cellerna med utspädda lösningar. De med koncentrerade voro något trögare och förhöll sig i detta afseende som Clark-elementet.

Följande tabeller åskådliggöra detta.

Termostaten med de däri befintliga elementen uppvärmdes under  $2\frac{1}{2}$  timme från  $17,5^{\circ}$  till  $27,8^{\circ}$  hvarpå mätningarna utfördes. I andra raden ingå de observerade och i den tredje de för  $27,8^{\circ}$  beräknade värdena.

Elementet.	III.	C.	N.	O.	P.	Q.
Obs.	0,67041	0,67086	0,70672	0,71843	0,73104	0,74947
Ber.	0,67088	0,67095	0,70673	0,71849	0,73108	0,74950

Därefter afkyldes cellerna åter under  $3\frac{1}{2}$  timme till  $13,6^{\circ}$ .

Elementet.	III.	C.	L.	N.	O.	P.	Q.
Obs.	0,67262	0,67233	0,67821	0,70174	0,71275	0,72480	0,74253
Ber.	0,67205	0,67211	0,67815	0,70173	0,71272	0,72476	0,74250

Såsom häraf framgår är differensen vid t. ex. L, som innehöll en tämligen koncentrerad lösning, ännu så stor, att den möjligen kan hänföras till en koncentrationsvariation. Men vid de öfriga från och med M äro skillnaderna mellan de observerade och de beräknade värdena så små, att de, såsom observationerna tydligt ange, helt och hållet bero därpå, att cellen, hvars lösning ej omrörts i likhet med termostatvattnet, ej kunnat fullt följa med temperaturens stegring eller aftagande utan blifvit några hundraedels grader efter, hvarför de observerade värdena vid temperaturstegring blifva något lägre än de beräknade och tvärtom.

#### *Inverkan af rörelse.*

De element, som innehöllo koncentrerade lösningar, voro också i likhet med vanliga normaler alldeles okänsliga för skakning. Helmholtz har funnit att de  $Zn Cl_2$ -celler, hvilka innehöllo mera utspädda lösningar, voro rätt ömtåliga för rörelse, så att mätningar i många fall blefvo nästan omöjliga. Äfven här visade det sig, att elementen med de lägsta  $Cd Cl_2$ -koncentrationerna i någon mån påverkades af häftig skakning, så att elektromotoriska kraften nedgick med några hundratusendedels volt, men återgick den i allmänhet rätt snabbt till sitt normala värde.

Några andra systematiska fel eller variationer än nu antydda har jag tills vidare ej kunnat observera. Ej heller kan i detta sammanhang någon uttalan göras öfver kalomelns lämplighet som depolarisator, emedan cellerna användts blott vid kompensationsmätningar och hvarje ström därvid så vidt möjligt undvikits. Sedan detta meddelande gjordes, har jag fortsatt undersökningen och delvis utsträckt den till nya element. Resultaten däraf, hvilka senare skola publiceras, synas öfverensstämma rätt väl med dem från de tidigare försöken, och blifva slutledningarna därför ungefär desamma.

## Finska kemistsamfundets

*möte den 20 april 1906.*

Förhandlingarna leddes af viceordföranden, fil. mag. *A. E. Alfthan*. Till medlem i samfundet invaldes fil. kand. *K. O. Winter*.

Prof. *O. Aschan* föredrog om de i vatten lösliga humussubstanserna i de nordiska sötvattnen och deras naturvetenskapliga betydelse, särskildt med hänsyn till uppkomsten af sjömalms.

Ing. *T. Hirn* höll ett längre föredrag om portlandcementets sammansättning.

Prof. *O. Aschan* meddelade resultaten af en undersökning öfver sammansättning af de vid destillation af finsk kåda vunna första destillationsprodukterna. Det vid destillation i järnretortrar af kådiga rötter erhållna finska råterpentinat innehåller ett starkt luktande mellan  $27^{\circ}$  och ungefär  $160^{\circ}$  kokande och nyss destilleradt intensivt gult till gröngult — äfven i ångform — färgadt destillat, hvarifrån meddelaren — utom aldehydartade substanser och fettsyrestrar — isolerat furan (kp.  $32^{\circ}$ ) sylvan (kp. ca  $64^{\circ}$ ) och dimetylfuran (kp. ca  $95$ ), det sistnämnda ämnet dock ej i rent tillstånd. Dessutom innehåller destillatet benzol, toluol och xylol i icke obetydliga mängder. De färgade beståndsdelarna i destillatet voro emellertid diketoner, hörande till diacetylgruppen, af hvilka såväl diacetyl från fraktionen  $85-90^{\circ}$  som acetylpropionyl från fraktionen  $105-110^{\circ}$  — detta senare dock ej ännu definitivt fastställt — isolerades som osazoner. Samtliga fraktioner kokande öfver  $70^{\circ}$  gifva å en med saltsyra fuktad träspåna en röd till rödviolettt reaktion af samma färg, som pyrrolerna gifva, utan att dessa ämnen voro förhanden. Om denna färgning som inskränker användbarheten af pyrrolreaktionen, beror på närvaron af diacetyl återstår ännu att förklara.

Fil. dr. *G. Mattsson* beskref Sieverts metod för tillverkning af större och mindre glaskärl.

*Möte den 9 nov. 1906.*

Förhandlingarna leddes af viceordföranden fil. mag. *A. E. Alfthan*. Till medlem i samfundet invaldes assistenten vid farmaceutiska inrättningen, provisor *E. Tuurila*.

Fil. kand. *H. Wegelius* föredrog om den fasteoretiska behandlingen af heterogena jämnvikter. På grund af föredragets längd uppsköts på hemställan af föredragaren fortsättningen af detsamma till följande möte.

Docenten *L. W. Öholm* redogjorde för sina undersökningar af den galvaniska kombinationen  $Cd (Cd Cl_2) (Hg_2 Cl_2) Hg$ . Meddelandet publiceras i *Teknikern*.

Fil. kand. *H. Wegelius* föreslog, att samfundet ånyo ville upptaga till behandling frågan om anskaffandet af en yrkesglasblåsare till Helsingfors. Efter en kortare diskussion beslöt samfundet bordlägga frågan till nästa möte och uppdraga åt sekreteraren att vid detsamma framlägga samfundets i samma sak tidigare fattade beslut.

Fotografen *D. Nyblin* relaterade några försök utförda af döfstumskoleföreståndaren *Fr. Hirn* angående bromsilfverplåtarnas ljuskänslighet. Bland annat hade vid dessa försök framgått, att i händelse man i den laddade kassetten införde svart papper, på hvilket särskilda figurer i olje- och akvarellfärg funnos anbragta, tydliga aftryck af resp. figurer framträdde å plåtarna. Ett antal dyliga plåtar förevisades.

Möte den 14 dec. 1906.

Förhandlingarna leddes af ordföranden, statsrådet *E. Hjelt*.

Ordföranden höll ett kortare minnestal öfver aflidne professor *F. Beilstein*.

Till medlem i samfundet invaldes assistenten vid agrikulturkemiska laboratoriet, fil. kand. *H. Lunelund*

Fil. kand. *H. Wegelius* fortsatte sitt vid föregående möte påbörjade föredrag om den fasteoretiska behandlingen af heterogena jämnvikter. På grund af föredragets längd uppsköts fortsättningen af detsamma till februari-mötet nästa år.

Docenten *Hj. Modéen* uppläste berättelse öfver verkställd revision för den tid under 1906 aflidne fabrikanten *V. Hartwall* handhaft samfundets ekonomi. I öfverensstämmelse med revisorens förslag beviljades decharge.

Sekreteraren, fil. kand. *E. Rosenlew*, afgaf redogörelse öfver samfundets verksamhet under det med detta möte avslutade arbetsåret.

Vid företagna val valdes till samfundets funktionärer för 1907:

fil. mag. *A. E. Alfthan* till ordförande, prof. *O. Aschan* till vice-ordförande, prof. *A. Rindell* och doktor *G. Komppa* till suppleanter i bestyrelsen, fil. kand. *G. K. Bergman* till sekreterare, docenten *Hj. Modéen* och ing. *Fr. Stolle* till revisorer samt fotografen *D. Nyblin* till revisor-suppleant.

Fil. kand. *G. K. Bergman* meddelade resultaten af en analytisk undersökning af i handeln förekommande kakaosorter.

Till behandling upptogs den från föregående möte bordlagda frågan om anskaffande af en yrkesglasblåsare till Helsingfors. Sedan ordföranden uppläst utdrag ur protokollet från det möte, då frågan af samfundet tidigare diskuterats, yttrade sig särskilda medlemmar, hvarvid framgick, att universitetet ställt i utsikt penningbidrag för planens förverkligande. Samfundet beslöt att uppdraga åt fil. kand. *H. Wegelius*, som denna gång väckt frågan, att till nästa möte införskaffa upplysning om hvad från universitetets sida åtgjorts i saken.

## Berättelse öfver Finska kemistsamfundets verksamhet år 1906.

(Afgifven vid årsmöte den 14 dec. 1906.)

Året 1906, af sällskapets tillvaro det 15:de, har, om ock rikt på omhvälfningar inom landet, likväl icke haft att uppvisa händelser, hvilka mera omedelbart skulle ha sträckt sina verkningar på samfundet, dess syftemål och intressen eller på ett mera ingripande sätt berört dess verksamhet. Liksom under föregående år har samfundet sökt arbeta för sitt mål att utgöra en föreningslänk mellan landets kemister samt att bidraga till ökandet af intresse för kemisk forskning och dess tillämpning i det praktiska lifvet. För detta ändamål har samfundet under året sammankommit till 7 ordinarie möten.

Vid dessa hafva följande föredrag hållits:

- J. Aschan*: Om några förekomster af manganrika sjömalmer i norra Savolaks.  
*O. Aschan*: Om de i vatten lösliga humussubstanserna i de nordiska sötvattnen och deras naturvetenskapliga betydelse, särskildt med hänsyn till uppkomsten af sjömalin.  
*G. K. Bergman*: Analys af i handeln förekommande kakaosorter.  
*T. Hirn*: Om portlandcementets sammansättning.  
*G. Komppa*: Framställning af några derivat af  $\beta$ , $\beta$ -dimetylglutarsyra.  
*M. H. Palomaa*: I nomenklaturfrågan.  
*O. Turpainen*: Pictet's arbete om alkaloidsyntesen i växterna.  
*H. Wegelius*: Om den fasteoretiska behandlingen af heterogena jämnvikter.  
*L. V. Öholm*: Den galvaniska kombinationen  $\text{Cd} | \text{Cd Cl}_2 | \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 | \text{Hg}$ .

Följande kortare meddelanden hafva gjorts:

- O. Aschan*: angående den fasta bindningen hos halogenatomerna i pentaerytritens brom- och jodhaloidetrar.  
*Densamma*: angående sammansättningen af de vid destillationen af finsk kåda vunna första destillationsprodukterna.  
*Densamma*: angående framställning af sulfoättiksyra.  
*Densamma*: angående priserna på inhemsk sprit.  
*D. Nyblin*: angående bromsilfvergelatinplåtarnas ljuskänslighet.  
*M. H. Palomaa*: angående en af Ubbelohde konstruerad laboratoriiomanometer.  
*E. Qvist*: angående ett nytt förfaringssätt för bestämning af bindkraften hos lim.

Af samfundets «Meddelanden» har n:o 14 utkommit och till medlemmarna distribuerats.

Samfundet har under året haft att beklaga förlusten af tvenne dess medlemmar, fabriksföreståndaren *V. Hartwall*, samfundets kassör under de tvenne sista åren, och fil. mag. *W. Öhquist*, hvilka genom döden afgått. Deras minnesrunor hafva tecknats af *Hj. Modéen* och *S. Stenius*.

Till medlemmar i samfundet hafva invalts följande personer: fil. kand. *H. Ramsay*, fil. kand. *J. H. Härmäläinen*, fil. kand. *K. O. Vinter*, provisor *E. Tuurala*, fil. kand. *H. Wegelius* och fil. kand. *H. Lunelund*.

Samfundets funktionärer under året hafva varit: statsrådet *E. Hjelt* ordförande, fil. mag. *A. E. Alfthan* viceordförande, professorerna *O. Aschan* och *A. Rindell* suppleanter i bestyrelsen, fabrikanten *V. Hartwall* kassör samt efter hans död fil. d:r *G. Hartwall*, ing. *Fr. Stolle* och *Hj. Modéen* revisorer samt undertecknad sekreterare.

*Erik Rosenlew.*

---

Öfversikt af Finska kemistsamfundets möten 1907:

Februari . . . . .	8
Mars . . . . .	8
April . . . . .	12
Maj . . . . .	—
September . . . . .	—
Oktober . . . . .	11
November . . . . .	8
December . . . . .	13

---