

1917

**FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN**

**SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA**

INNEHÅLL:

Finska kemistsamfundets möte. — Pinabietinsyra, en hartssyra ur sulfat-cellulosaluten. — Om äktheten hos inhemska hallonsafer. — Seskviterpenfraktionen i talkådans flyktiga andelar. — Ett nordiskt statslaboratorium på 1600-talet. — Kalsiums kvantitativa bestämning som sulfat. — Reduktasprovet vid bedömningen af gräddens kvalitet. — Fettbestämning i mjölk enligt Thomés metod. — Annonser.

SISÄLLYS:

Suomen kemistiseuran kokous. — Pinabietinhappo, yksi hartsihappo sulfatcellulosalipeestä. — Kotimaisten vadelmamehujen puhtaudesta. — Seskviterpenifraktioni männynpihkan haihtuvista aineksista. — Pohjoismainen valtiolaboratorio vuodelta 1600. — Kalsiumin kvantitativinen määrääminen sulfatina. — Reduktaasinäyte kerman laatua tutkittaessa. — Maidon rasvapitoisuuden määrääminen Thomé'n mukaan. — Ilmoituksia.

HELSINGFORS. — HELSINKI.

FINLAND. — SUOMI.

Kemikalier Maskiner och Förnödenheter

AKTIEBOLAGET

MERCANTILE



INGENIÖRBYRÅ & MASKINÄFFÄR, HELSINGFORS

Tel. 64 20, 52 00, 7 83, 15 90, 98 79, 29 83

OXYGENOL

innehåller kemiskt
ren vätesuperoxid,

effektivaste medel för
munnens och halsens

 vård 

Käyttäkää taloudessanne

„HOHTOSAIPPUA“

Se on valmistettu parhaista raaka-
aineista ja soveltuu sekä talous-
että pesu- ja kylpysaippuaksi.

„Hohtosaippua“ valmistaa

TAMPEREEN SAIPPUATEHDAS
OSAKEYHTIÖ.

Suomen Apteekkarien Osuusliike r. l.
KEMIKALIER OCH DROGER
Apotekarens i Finland Andelsaffär m. b. t.
Å B O

SKF

NÄR OLJEFATET LÄCKER

skyndar man sig att tätta hålet. Lika
själlfallet borde det vara att ersätta
glidlagren i alla maskiner med de
beprövade SKF-lagren. De rädda
lika mycket olja som pluggen i fatet.

A.-B. AXEL von KNORRINGS TEKNISKA BYRÅ,
HELSINGFORS, och våra återförsäljare.

INDUSTRIIDKARENES I FINLAND ÖMSESIDIGA BRANDSTODSFÖRENING

Kontor: Helsingfors, Fabiansgatan 16. Öppet 9—3.

Postadress: INDUSTRIIDKARENES BRANDSTODSFÖRENING.

13 Telegrafadress: „ASSURANS“.

Telefoner: Kontoret 39 08, Inspektionsafd. 903, Verkst.direkt. 45 11.

Försäkringsbeståndet den 31 december 1916 Fmk 613 611 548: —

Tillgångar den 31 december 1916:

| | |
|----------------------------------|-------------------|
| Grundfonden | Fmk 6 791 129: 73 |
| hvaraf kontant | Fmk 2 897 580: 98 |
| i delägarenes förbindelser | „ 3 893 548: 75 |
| Reservfonden (kontant) | „ 7 980 284: 91 |

STÄNDIGT LAGER AF

LABORATORIE-UTENSILIER

ss. glasvaror, kemiska termometrar m. m.

Christian Nissen * Inneh. Gunnar Vænerberg
HELSINGFORS

Nordiska Aktiebanken för Handel och Industri

Eget kapital Fmk 46,000,000: —.

Centralkontor i **HELSINGFORS**, filialer å 40 orter.

Verkställer utbetalningar och utställer direkta checkar.

Utfärdar *resekreditiv*.

Ombesörjer *rembourser*; verkställer *inkasseringar*.

Utger *lån* och *kassakreditiv*, diskonterar *växlar*.

Uthyr *tresorpack* till varierande pris.

Säljer och köper *obligationer*.

Betalar å *depositionsräkning* ända till 4, å *löpande räkning* $\frac{1}{2}$ % ränta.

Ombesörjer *börsupdrag* i Helsingfors mot fastställd provision.

FINSKA AKTIEBOLAGET

G. Hartmanns Maskinaffär

Representanter för

United Alkali Co. Ltd, Liverpool och New-Castle on Tyne.

Skånska Superfosfat- & Svavelsyrefabriks A.-B., Helsingborg.

Bornholms Kaolinslemmerier, Rønne & Köpenhamn.

Det Norske Aktieselskab for Elektro-Kemisk Industrie, Kristiania.

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN

SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA

XXVI (II) årg.

1917 * N:o 5

XXVI (II) vuosik.

Finska kemistsamfundet. — Suomen kemistiseura.

Möte. — Kokous.

19 - V - 1917.

§ 1. Ordföranden, prof. *A. Rindell* meddelade, att protokollet från samfundets möte den 18 april justerats af styrelsen vid möte den 28 april. Samtidigt påpekade ordföranden att styrelsen varit tvungen i sista minuten inställa samfundets planerade och utlysta vårekkursion, när strejk utbrutit vid de afsedda fabrikerna.

§ 2. Af sekreteraren upplästes en skrivelse från Finska Vetenskaps-Societeten, innehållande ett förslag till samarbete mellan olika vetenskapliga samfund i landet. Sedan ordföranden och d:r Ramsay understödt det gjorda förslaget, beslöt samfundet att i en skrivelse till Finska Vetenskaps-Societeten uttala sin anslutning till den angifna idén äfvensom att utse till Finska kemistsamfundets medlem i en kommitté, hvilken skulle åligga att närmare utveckla det gjorda förslaget, professor O. Aschan med professor L. W. Öholm som suppleant.

§ 3. *Ingenjör E. A. Malm* hade vänligheten att för samfundet gifva en orienterande framställning af *metoderna för brännortsbereidning*. Föredragaren uppehöll sig först vid förekomsten af torfmarker i vårt land, belysande framställningen med tabeller och kartor, samt öfvergick härpå till frågan om bedömandet af en torfmarks användbarhet för torfdrift ur torflagrets djup samt torfvens härkomst, bränslevärde, askhalt, vattenhalt och framför allt förmultningsgrad. I anslutning till en serie skioptikonbilder och torfprover redogjorde föredragaren sedermera för husbehofstillverkning af brännort såväl i form af stickort och ältorf som äfven i form af enklare maskintorf. — Ordföranden framförde samfundets tack för föredraget.

§ 4. *Maisteri M. Brofeldt* esitelmöi *ferrisuolojen saostumisesta ammoniumsulfidilla*. Esitelmöitsijä oli havainnut että kirjallisuudessa, etenkin oppikirjoissa, olevat tiedot tästä asiasta eivät ole todenmukaisia. Näiden mukaan saostuu ferrisuoloista ammoniumsulfidilla ferrosulfidia ja rikkiä. Esitelmöitsijä oli, tehtyään useita erilaatuisia kokeita, tullut siihen tulokseen että muodostunut sakka aina on yksinomaan ferriyhdistys. Selostettuaan muutamien ulkomaalaisten tiedemiesten tutkimuksien tuloksia mainitsi esitelmöitsijä että saostettaessa kuitenkin voi muodostua monimutkaisempiakin yhdistyksiä. — Esitelmä tulee myöhemmin painettavaksi seuran "Tiedonannoissa".

§ 5. *D:r H. Ramsay* meddelade några uppgifter om ett gammalt "centrallaboratorium" från *Karl XI:s* tid. Meddelandet publiceras i särskild uppsats. — I anledning af detsamma yttrade sig prof. Aschan.

§ 6. Vid mötet närvaro ing. E. A. Malm som samfundets gäst äfvensom 15 af samfundets medlemmar.

Pinabietinsyra, en hartssyra ur sulfatcellulosa-luten.

Förelöpande meddelande af
Ossian Aschan och **K. E. Ekholm**.

VID indunstning af den s. k. svartluten från sulfatcellulosa-fabrikationen afskiljes som bekant i ett visst moment ett tvälliknande alkaliskt, som tillvaratages och bearbetas på så kalladt "flytande harts" eller "tallolja", en blandning af fettsyror och hartssyror, till en mindre del äfven af laktoner och oxisyror¹⁾, hvilken särskildt under krigstiden fått användning såsom ett billigt surrogat för fetter vid tvålberedning samt för andra liknande tekniska ändamål. Genom en lämpligt anordnad destillation lyckas det att åtskilja de lättare öfvergående fettsyrorerna från öfriga mindre flyktiga substanser.²⁾ Ur dessa afskilja sig stora runda fasta bollar af brungul färg, uti hvars inre kärna påträffades aggregat af små glänsande kristaller, hvilkas smältpunkt genom upprepad omkristallisering ur lämpliga lösningsmedel, till en början långsamt steg till närmare 170°.

¹⁾ Se *J. Eichinger*, *Teknikern* 26, 239 (1916).

²⁾ Jfr *Alfons Hellström*, *Tekn. Fören:s Förh.* 1916, sid. 216.

Frånse dt sin smältpunkt, visade denna syra vissa likheter med abietinsyra. Natriumsaltet är nämligen svårslösligt, och ammoniumsaltet uppträder t. o. m. i utspädd lösning geléartadt vid vanlig värmegrad. Då ett något mindre rent preparat från en tidigare omkristallisering, upplöst i benzol, enligt en bestämning af fil. kand. *A. I. Virtanen*, visade sig inaktivt, så låg antagandet att racemisk abietinsyra skulle föreligga nära till hands. Man kunde nämligen tänka sig att den i tall- eller grankådan befintliga aktiva abietinsyran, som vid sulfatcellulosa-processen upptagits af den starkt upphettade alkaliska luten, vid dess inkokning vid högre temperatur hade blifvit racemiserad.

Senare bestämningar på renare material hafva emellertid visat, att syran i själfva verket är aktiv, om också icke starkt vridande, samt att det egendomliga förhållande dess lösningar i olika lösningsmedel visar i polarisationsapparaten, hvarom mera längre fram, under vissa förhållanden kunnat framkalla den bristande vridningsförmågan hos dess benzollösning.

Under en längre framskriden intervall af undersökningen tycktes försöken att genom omkristallisering rena substansen resultera i att syrans smältpunkt låg vid 172°, med en förberedande sintring vid 169°. Dock erhöles emellanåt vid smältpunktsbestämningar värden, hvilka helt omotiveradt kunde ligga ännu lägre. Efter någon tid befanns detta bero på att syran, som före bestämningen af dess smältpunkt torkats på urglas i vattenbad, hade en viss benägenhet att därvid förhartsas eller måhända anhydriserades och sålunda vid torkningen blef förorenad. Sedan detta blifvit klargjort, skedde torkningen antingen vid vanlig temperatur, med eller utan evakuering.

Då syrans framställning i rent tillstånd erbjuder svårigheter, meddelas i sammanhang härmed, att det enligt vår erfarenhet enklaste sättet att få substansen ren består i omkristallisering, tre gånger ur 85 % het sprit och fyra gånger ur 90 % kokande metylalkohol. Den så behandlade och under 15 timmar i vakuum torkade syran är fri såväl från lösningsmedel som från oxidationsprodukter. Införd för smältpunktsbestämningen i badet, då temperaturen hos detta stigit till ca 165°, smälter substansen vid 176—178°, dock försvinna de sista kristallfragmenten ur profvet först inemot 182°. Det förra

gradtalet, vid hvars uppnående den smälta droppen faller ned, ha vi betraktat som syrans egentliga smältpunkt.

På grund af ofvan angifna svårighet att vid torkning i vattenbad erhålla substansen ren, erhöilo vi under en längre tid vid analys af den vid 169—172° smältande produkten värden, hvilka bättre öfverensstämde med formeln $C_{19}H_{28}O_2$, än den för hartssyrorna numera allmännast antagna sammansättningen $C_{20}H_{30}O_2$. Äfven ett större antal molekylarviktsbestämningar, utförda å samma substans i absolut eter, öfverensstämde bättre med förstnämnda formel. Denna blef också i en förelöpande, vid Kemistsamfundets aprilmöte detta år meddelad notis³⁾ betecknad såsom den med analyserna för substansen närmast stämmande. Vi meddela här, för att motivera detta uttalande, medeltalet af de tidigare tre nära öfverensstämmande analyserna:

| | Beräknadt | | Analysmedeltal |
|---|-----------------------|-----------------------|----------------|
| | för $C_{20}H_{30}O_2$ | för $C_{19}H_{28}O_2$ | |
| C | 79,41 % | 79,11 % | 79,26 % |
| H | 10,00 " | 9,77 " | 9,68 " |

Den ebullioskopiska bestämningen af molvikten i absolut eter, hvars värden varierade mellan 306,9 och 250,0, gaf som medeltal 279,2, mot att den beräknade molvikten för $C_{20}H_{30}O_2$ utgör 302,2, för $C_{19}H_{28}O_2$ 288,2, och följaktligen ligger den närmare det senare värdet. De ebullioskopiska bestämningarna i kloroform, ättikester och vattenfri aceton gäfvos abnorma, mellan 243,5 och 200,9 liggande värden, hvilka synas tyda på att den undersökta substansen icke varit enhetlig.

Sedan syran emellertid erhöillits ren (se ofvan), resulterade vid elementaranalysen följande tal:

| | | | |
|---------------------|-----------------|---------|-------------------|
| 0,1356 g subst. gaf | 0,3940 g CO_2 | och | 0,1236 g H_2O ; |
| 0,1692 g " " " | 0,4918 g " " | " " | 0,1515 g " " |
| Medeltal: | | | |
| C | 79,25 % | 79,27 % | 79,26 % |
| H | 10,20 " | 10,02 " | 10,11 " |

Dessa tal öfverensstämma vida bättre med de för formeln $C_{20}H_{30}O_2$ (se ofvan) än de för $C_{19}H_{28}O_2$ beräknade.

³⁾ O. Aschan i Kemistsamfundets *Meddelanden*, 26, 70 (1917).

Fem nya ebullioskopiska bestämningar af molvikten i eter varierade mellan talen 293,1 och 309,7 och gäfvos i medeltal 303,0 mot 302,2, som beräknats för formeln $C_{20}H_{30}O_2$.

Äfven fyra titreringar ledde numera till denna formel, både då syrans alkoholiska lösning direkt titrerades med kemiskt ren natronlut (normalitet 0,08457), och då syran upplöstes i ett öfverskott af luten och återtitrering skedde (med $\frac{1}{2}$ oxalsyra). I förra fallet erhöilos talen 302,1 och 300,8, i medeltal 301,9, i det senare 301,2 och 300,4 med 300,8 som medeltal, eller med det slutliga medeltalet 301,3, i stället för 302,2, som beräknas för $C_{20}H_{30}O_2$.

Härmed är bevisadt att hartssyran ur sulfatluten äger formeln $C_{20}H_{30}O_2$ och icke $C_{19}H_{28}O_2$.

Hvad kristallformen för den rena syran vidkommer, så visa kristaller, som erhöillits ur varma lösningar af 90 % myrsyra samt 96 % alkohol, under mikroskopet glänsande nålar med sammanhängande sned afstymning i ändarna. Mindre väl afskiljda, platta kristallindivider förete den karakteristiska bilden af en båt.

Syran är sönderflytande med benzol och dess homologer samt med ligroin, eter, ättiketer, kloroform och aceton, lättlöslig i kall isättika och myrsyra, svåröslig i kall alkohol och träsprit, hvilka lösningsmedel upptaga den i värme i stor mängd. Som lösningsmedel vid omkristallisering lämpar sig som nämnt bäst 90 % kokande träsprit eller 85 % alkohol. Den kristalliserade syran kvarhåller energiskt lösningsmedlen, särskildt är detta fallet med benzol och dess homologer.

Syran visar på ett briljant sätt den af Mach⁴⁾ för abietinsyran påvisade kolesterolreaktionen, om den upplöses i en blandning af kloroform och litet ättiksyreanhydrid: härvid uppkommer vid tillsats af några droppar konc. svafvelsyra en purpurröd färgning, som genom violett och blått snabbt öfvergår i svart med en grönaktig missfärgad nyans.

Syran löser sig i konc. svafvelsyra med en bjärtgul färg, i motsats till Machs abietinsyra, som färgas röd.

Vid indunstning med konc. saltsyra och litet $FeCl_3$ på urglas antaga kristallerna af vår syra, liksom Machs abietinsyra, en violett-blå färg.

Däremot färgas afundunstningsåterstoden af den nya syran med salpetersyra af ammoniak orangegul, icke röd som den af Mach beskrifna syran.

⁴⁾ Monatsh. f. Chemie 15, 631 (1894).

Då något tvifvel ej synes kunna råda om den nya syrans kemiska enhetlighet ⁵⁾, är det skäl att gifva den ett namn och kalla vi den **pinabietinsyra**, härmed angifvande dess härstamning från *Pinus abies* samt dess samhörighet med harts-syrorna af abietinsyre-typen.

Syrans polarimistiska förhållande.

Pinabietinsyran visar, såsom redan inledningsvis antyddes, i sina lösningar ett abnormt förhållande till den polariserade ljusstrålen, däri nämligen, att *olika lösningsmedel i hög grad påverka dess vridningsförmåga*. Det har länge varit bekant, ehuru någon härpå riktad systematisk undersökning icke torde föreligga och ännu mindre någon förklaring öfver fenomenet har framkommit, att lösningar af optiskt aktiva ämnen i olika organiska lösningsmedel, äfven då man väljer samma koncentration för de olika lösningarna, vrida polarisationsplanet på ett olika sätt. Men de observerade olikheterna ha i allmänhet visat sig vara obetydliga och uppgående endast till några procent af den totala vridningen.

Det var därför högst öfverraskande, då vi vid en ifrågasatt bestämning af pinabietinsyrans vridning funno att en ca 10-procentig lösning däraf i absolut alkohol visade en $[\alpha]_D$ -konstant af ca -30 , medan dess lösning i benzol gaf en vridning, som uppgick till ca $+21$.

Vid en systematisk undersökning öfver denna egendomlighet, hvilka försök ännu äro oafslutade, gjordes vissa observationer, hvilka måhända, rätt tolkade, kunde gifva en förklaring öfver det egendomliga fenomenet. Undersökningen omfattade *tolv* olika lösningsmedel. Resultatet framgår af följande sammanställning, hvori de använda solventierna äro ordnade i tvenne serier, den ena med positiva, den andra med negativa värden för konstanten $[\alpha]_D$:

⁵⁾ Begreppet är här taget i strukturkemisk bemärkelse, men trots den nymärkta förekomsten af en i minimal mängd högre smältande kristaller i den vid smältpunktsbestämningen nedfallande droppen torde äfven en blandning af racemisk syra med sin ena komponent vara utesluten.

A. Positiv vridning.

| Lösning i: | |
|---------------------------|----------------------------|
| Benzol | $[\alpha]_D^{22} = +20,82$ |
| " | $[\alpha]_D^{21} = +21,16$ |
| Toluol | $[\alpha]_D^{20} = +21,77$ |
| <i>m</i> -Xylol, handels- | |
| produkt | " = $+25,69$ |
| <i>p</i> -Cymol | " = $+16,10$ |
| Mesitylen | " = $+8,82$ |

B. Negativ vridning.

| Lösning i: | |
|--|----------------------------|
| Absol. alkohol | $[\alpha]_D^{21} = -30,89$ |
| " " " " | " = $-30,63$ |
| " metylalkohol $[\alpha]_D^{20} = -29,21$ | |
| " " " " $[\alpha]_D^{20} = -29,67$ | |
| Petroleumeter ⁶⁾ $[\alpha]_D^{20} = -14,53$ | |
| Ättiketer | $[\alpha]_D^{21} = -23,41$ |
| Kloroform | " = $-19,98$ |
| Aceton | $[\alpha]_D^{20} = -19,20$ |
| Absol. eter | " = $-30,63$ |

Vid närmare betraktande af dessa värden kunde man godt ha haft för sig två olika syror, hvilka t. o. m. kunnat vara tvenne optiska antipoder. Och dock är samma upplösta aktiva substans förhanden. Lika öfverraskande är, att om den vid afdunstning af t. ex. alkohollösningen (med $[\alpha]_D = -30,9$) resulterande pinabietinsyran ånyo upplöstes i benzol, så resulterade i stället för samma vridningskonstant värdet ca $+21^\circ$. Och tvärtom, då återstoden efter benzolens afdunstning upplöstes i alkohol, slog vridningsförmågan åter öfver till ungefär -31 .

En blick på tabellen visar att de positiva värdena erhållits uteslutande med benzolkolväten, de negativa med alkoholer och andra vanligare syrehaltiga lösningsmedel samt bland de syrefria med petroleumeter och kloroform. Detta ledde tanken på att det vore förefintligheten af benzolkärnan, som åstadkom det starka vridningsomslaget. Detta kunde möjligen bero på att benzol eller resp. benzolhomolog upptogs af pinabietinsyran till en slags molekular additionsförening, som hade en helt annan vridning än syran själf. Dock blir den betydande förändringen i den optiska konstanten äfven genom ett sådant antagande ganska oförklarlig. En härpå vidare riktad undersökning gaf emellertid vid handen, att vid indunstning af benzollösningarna de sista procenten benzol endast med svårighet afgår, t. o. m. i vakuum, så att flere veckor förgå utan att den i benzolen ursprungligen lösta viktmängden af syran återfanns. Emellertid fick man vid indunstning i vakuum icke

⁶⁾ Medelvärde af tre bestämningar.

några bestående värden, hvarigenom förekomsten af stabilare molekulföreningar med benzol kunde fått ett stöd. Vid omkristallisering ur alkohol eller metylalkohol återfördes syran å andra sidan lätt i ren form.

Intressant är äfven att de olika benzolhomologerna visar en så olika inverkan på den lösta substansen, som serien A. företer. Emellertid kunde också detta förklaras genom uppkomsten af ett slags lösare molekulkomplexer, hvilka ägde en viss beständighet i närvaro af det öfverskjutande lösningsmedlet. Emellertid finner man äfven af serien B. att stora variationer äga rum genom de där angifna strukturellt så olikartade lösningsmedlens inverkan. Samma summarum är, att det märkliga fenomenet åtminstone tillsvidare blir oförklarligt.

För att utröna om en addition af benzol till syran äger rum, utfördes ännu följande tvenne försökserier. Till den mättade absolut-alkoholiska lösningen af syran tillsattes småningom afvägda mängder benzol, och spec. vridningen $[\alpha]_D$ bestämdes hos lösningar. Å andra sidan tillsattes absolut alkohol i stigande mängder till en benzollösning af syran, hvarefter $[\alpha]_D$ åter blef uttrönt. Resultatet var följande.

I den första serien aftog den ursprungliga vänstervridningen $[\alpha]_D = -31$ småningom och öfvergick, passerande 0-läget, småningom till högeravridning, som alltmera närmade sig det för den rena benzollösningen af syran förutbestämda värdet af $[\alpha]_D = +21^\circ$. De första tillsatserna gjordes bl. a. äfven med en beräknad mängd af 1 resp. 3 moler benzol i förhållande till 1 mol upplöst syra. Någon „knick“ på den kurva, som kunde upprättas medels ett koordinatsystem med vridningsförmågan som abscissa och benzolmängderna som ordinata och hvilka hade formen af en jämt förlöpande, i axelns riktning halfverad parabel, kunde vid tillsatsen af nämnda molekylära mängder icke med säkerhet påvisas. Därför var existensen af, åtminstone i närvaro af öfverskjutande alkohol, beständiga additionsföreningar mellan syra och benzol icke påvisbar. Detta hindrar emellertid icke, att sådana föreningar kunna vara mera stabila i rena benzollösningar eller i närvaro af ett öfverskott på benzol.

Den andra genom tillsats af alkohol till en benzollösning af pinabietinsyra erhållna kurvan visar en alldeles lika sträckning i förhållande till samma koordinatsystem som den först-

nämnda, dock begynner den naturligtvis tvärtom med den rena benzollösningens gränstal $+21^\circ$ och slutar med den rena alkohollösningens skärningspunkt på abscissan med talet -31 . Äfven här förlöper kurvan, såvidt det är möjligt att fastställa, utan någon „knick“.

Närmare angående dessa bestämningar äfvensom andra, där inflytandet af koncentrationens variationer i lösningar af syran i enhetliga lösningsmedel skall utrönas, komma senare att meddelas. Äfven en undersökning af andra hartssyrors optiska förhållande i olika lösningsmedel, hvilka äro af intresse med hänsyn till det af oss upptäckta egendomliga resultat, som pinabietinsyran visar, äro upptagna på programmet. Därjämte är en undersökning om syrans kemiska förhållande samt dess nedbyggande till enklare föreningar igångsatt och utföres af fil. kand. *A. I. Virtanen*.

Helsingfors den 14 juni 1917.

Om äktheten hos inhemska hallonsafter.

Meddelande från Helsingfors stads laboratorium för sanitära undersökningar, N:o 15.

Af **Bertel Geitlin**.

BLAND njutningsmedlen intaga bär- och fruktsafterna ett utan tvifvel viktigt rum. Till följd af den friska smaken och angenäma aromen samt på grund af ännu andra egenskaper hos naturbär anses med skäl de ur dessa pressade safterna på människoorganismen utöfva ett välgörande inflytande. Tyvärr äro bärsafterna i likhet med andra lifsförnödenheter och njutningsmedel föremål för talrika och grofva förfalskningar. Sålunda såges det i redogörelsen för en år 1910 å Helsingfors stads laboratorium för sanitära undersökningar utförd undersökningsserie öfver beskaffenheten hos ett antal i handeln förekommande inhemska bär- och fruktsafter, att „endast två firmor af åtta i detta bärrika land leverera en fullkomligt oklanderlig vara. Af dessa två har för öfrigt den ena varit tvungen att afbryta sin saffframställning på grund af de mindre samvetsgranna firmornas mördande, i högsta grad illojala konkurrens. Det är nämligen att märka, att ingen af ofvan angifna firmor, som vid framställningen begagna sig af tjärfärgämnen och konstgjorda essenser, angifver detta på etiketterna. De låta lugnt konsumenten vara i den tron, att allt står rätt till och de naturligtvis kunna leverera sin vara billigare än af naturbär framställd äkta vara,

så omöjliggöra de hart nära uppkomsten af en inhemsk bärsafts-industri i större skala.¹⁾

Sedan dess har i landet ett flertal nya firmor uppstått, hvilka sysselsätta sig med framställning eller tillverkning af bärsafter. Det syntes sålunda väl motiveradt att ånyo utröna beskaffenheten hos denna numera så vanliga handelsvara. I denna afsikt uppköptes i Helsingfors ett större antal prof på i handeln förekommande sockrade bärsafter af olika fabrikat. Resultaten af undersökningarna öfver *hallonsafternas* beskaffenhet och äkthet äro i denna uppsats föremål för närmare behandling.

Sockrad hallonsaft framställes i likhet med flertalet öfriga bärsafter vanligen sålunda att de mogna bären krossas och massan lämnas att stå vid rumstemperatur under 5—10 dygn. Den jästa saften utpressas samt inkokas med socker utan tillsats af vatten. Förhållandet saft till socker är tämligen varierande. Enligt den tyska farmakopén bör till 7 viktsdelar råsaft (succus) tillsättas 13 viktsdelar socker. Då äfven råsaften innehåller något extrakt (i medeltal 4,5 %) samt emedan en ringa vattenafdunstning vid sockerinkokningen ägar rum kommer sockrad hallonsaft (hallonsirap) att innehålla 67—70 % extrakt. Den finska farmakopén föreskrifver 40 delar råsaft (succus rubi) på 60 delar socker och är den i enlighet härmed framställda hallonsirapen något saftrikare. Extraktmängden belöper sig till ca 62 %.

Såsom ofvan redan framhållits äro förfalskade bärsafter i handeln synnerligen vanliga. De gröfsta förfalskningarna bestå däri, att konstprodukter utföras i handeln utan deklaration af varans karaktär, hvarigenom den konsumerande allmänheten bibringas uppfattningen att naturvara föreligger. Dessa framställas på olika sätt och användes härför konstgjorda essenser, tjär- eller växtfärger, stärkelsesirap, sackarin m. fl. ämnen. Stundom användes naturlig s. k. halloneter, d. ä. en destillationsprodukt, erhållen ur pressåterstoden vid saftframställningen.

Ett annat mycket vanligt och för fabrikanten synnerligen inbringande förfalskningsätt är en tillsats af vatten. Detta kan antingen ske direkt eller ock sålunda, att pressåterstoden vid saftframställning behandlas med vatten och den andra gången utpressade saften användes för framställning af hallonsirap. Att en mindervärdig vara härigenom erhålles är uppenbart.

På konstgjord väg framställda safter äfvensom främmande till natursaft i ett eller annat syfte tillsatta ämnen kunna i allmänhet med lätthet afslöjas. En vattenutspädning erbjuder ofta svårigheter att konstatera och kan stundom, om den är ringa, alls icke uppdagas. Då vid framställning af hallonsirap en vattentillsats till råsaften är vanlig skall i korthet de metoder omnämnas som stå lifsmedelkemisten till buds för att påvisa detta förfalskningsätt.

1) Helsingfors stads statistik. Hälso- och sjukvård, 1910, sid. 92.

Spaeth konstaterade år 1901 genom kemisk undersökning att råsaften i talrika i tyska handelsmarknaden förekommande prof på hallonsirap var utspädd med vatten²⁾. För att med säkerhet kunna påvisa en vattentillsats utförde han ett större antal undersökningar öfver sammansättningen hos såväl otvifvelaktigt äkta hallonsaft som äfven enligt tyska farmakopén framställd hallonsirap. Då dessa undersökningar äro de första på detta område mera systematiskt utförda kunna resultaten här förtjäna omnämnas. Följande siffror äro medeltal för råsaft ur 20, för sockrad saft ur 16 af *Spaeth* utförda olika bestämningar:

| | Sp. vikt | Extrakt, % | Friska syra, ber. ss. äppelsyra, % | Flyktiga syror, ber. ss. ättiksyra, % | Aska, % | Askans alkalinitet cm ³ N-syra pr 100 gr subst. | Alkalinitet 1 gr aska ³⁾ cm ³ N-syra pr | Sockrefritt extrakt %, % |
|------------------|----------|------------|------------------------------------|---------------------------------------|---------|--|---|--------------------------|
| Råsaft | 1,018 | 4,27 | 1,84 | 0,359 | 0,515 | 6,60 | 12,1 | — |
| Sockrad saft | — | 68,59 | 0,63 | 0,014 | 0,278 | 2,75 | 9,9 | 1,82 |

På grund af sitt undersökningsmaterial drager *Spaeth* den slutsatsen, att ett sockrefritt extrakt under 1,3 % hos sockrad hallonsaft och i all synnerhet en askhalt under 0,20 % eller en alkalinitet hos askan, som är mindre än 2,0 cm³ N-syra (per 100 gr sockrad saft) otvetydigt bevisar att den råsaft, som användts för framställning af den sockrade saften, varit utspädd med vatten.

*Beythien*⁵⁾, som för öfrigt omfattar de af *Spaeth* fastställda normerna, anser att minimigränsen för askhalten i hallonsirap bör nedsättas till 0,18 %.

Enligt *Juckenack* och *Pasternack*⁶⁾ är det icke riktigt att sluta till ett eventuell vattentillsats på grund af askhalten eller askalkaliniteten i den sockrade saften, utan bör en omräkning till råsaft företagas. Det visade sig nämligen att sockertillsatsen vid framställning af hallonsirap i allmänhet är rätt varierande, och är sålunda askhalten resp. alkaliniteten själfallet beroende af mängden tillsatt socker. Dessa funno i ett antal sockrade hallonsafter med normal extraktalt (medeltal 65 %) i medeltal 0,227 % aska och en alkalinitet af 2,28 cm³ N-syra. Omräknas dessa värden till råsaft erhålles 0,640 % aska

2) Zeitschr. Nahr- u. Genussm. IV. 1901, 97.

3) Detta tal är ej uträknadt i originalafhandlingen.

4) Det sockerfria extraktet har beräknats genom att afdraga totala sockermängden såsom invertsocker från extraktet.

5) Zeitschr. Nahr- u. Genussm. VI. 1903, 1095.

6) Zeitschr. Nahr- u. Genussm. VIII. 1904, 10.

och 6,42 cm³ alkalinitet. Härvid har sockrets askhalt och alkalinitet icke beaktats. Juckenack och Pasternack fastslå 0,500 % aska och 5,0 cm³ alkalinitet såsom gränsvärden för råsaft.

Lühring⁷⁾ föreslår 0,165 % aska och 2,0 cm³ alkalinitet såsom gränstal i sockrad hallonsaft.

Man finner af ofvanstående att olika åsikter ännu göra sig gällande beträffande de normer, enligt hvilka en eventuell förfalskning genom vattentillsats bör bedömas. Fullkomligt naturligt synes det vara att de genom analys funna resultaten för aska och alkalinitet böra omräknas till råsaft. Detta sker vanligen genom att multiplicera med faktorn

$$f = \frac{100}{100 - E},$$

där E = den totala i sockrad saft funna extraktmängden. Härvid gör man emellertid ett mindre fel, ity att man utgått från den förut-sättningen att hela extraktmängden i hallonsirap härstammar från det tillsatta sockret. Emellertid innehåller äfven råsaften en mindre extraktmängd, varierande emellan 4—5 %. På grund häraf har jag uppställt följande korrektionsformel, hvarvid hänsyn tagits jämväl till extrakten i råsaften:

$$f = \frac{100}{100 - \left(E - \frac{(100 - E)e}{100} \right)} = \frac{100}{(100 - E) \left(1 + \frac{e}{100} \right)},$$

där E = extrakthalten i den sockrade saften, e i råsaften. Antages medeleextrakthalten i råsaften till 4,5 % erhålles

$$f = \frac{100}{(100 - E) \cdot 1,045} \text{ eller}$$

$$f = \frac{100}{V \cdot 1,045}, \text{ om } V = \text{vattenhalten i sockrad saft.}$$

Emot ett omräknande af de analytiskt funna värdena på aska och askalkalinitet i sockrad saft till råsaft kan man visserligen invända att sockert alltid medför en viss om ock liten askhalt, hvilken är okänd och att de för råsaft omräknade värdena sålunda blifva för stora. En sådan invändning är otvifvelaktigt riktig, men det bör observeras, att denna något för höga askhalt enbart gynnar fabrikanterna. Det kan sålunda visserligen hända, att en mindre vatten-

⁷⁾ Zeitschr. Nahr- u. Genussm. VIII. 1904, 657.

tillsats härigenom icke upptäckes, men *aldrig att, en fabrikant oskyldigt blir misstänkt för utspädning med vatten.*

Rent socker är i allmänhet nästan fritt från aska. Ett undersökt prof på grofkornigt kristallsocker innehöll häraf 0,029 %. Detta socker användes å laboratoriet för framställning af sockrad hallonsaft enligt den tyska farmakopéns föreskrift. Askhalten i den sockrade saften befanns utgöra 0,288 % eller omräknad till råsaft = 0,651 %. I 100 gr sockrad saft finnes 65 gr tillsatt socker med 0,019 gr aska. Frånräknas den genom sockret tillförda askmängden erhålles 0,209 % aska i sockrad saft eller 0,597 % i råsaft. Genom sockrets askhalt ha vi sålunda i detta speciella fall för råsaft erhållit 0,054 % för högt värde, hvilket som nämnts vid bedömningen kommer fabrikanterna till godo.

Vi öfvergå nu till de resultat, som erhållits vid analys af till-saluhållna sockrade hallonsafter i Helsingfors. Följande tolf fabrikat ha varit föremål för kemisk undersökning:

| N:o | Fabrikat. | Beteckning å etiketten: |
|-----|--|-----------------------------|
| 1. | A.-B. K. M. Brondin O.-Y., Helsingfors | Hallon. |
| 2. | Fabriken Chymos vid Imatra | Sockrad hallonsaft. Chymos. |
| 3. | Viktor Topelius, Kangasniemi | Hallonsaft. |
| 4. | Haapaveden kotimarjala | Sokeroitua Vadelmamehua. |
| 5. | Karl Fazer, Helsingfors | Sockrad fruktsaft. Hallon. |
| 6. | Helsingfors Charkuteri | Hallonsaft. |
| 7. | (ej angifvet) | Sokeroitua hallonmehua. |
| 8. | Blomqvist & C:o, Helsingfors | Fruktsaft. Hallon. |
| 9. | Huopalahden Vesi- ja Mehutehdas | Vadelmamehua. |
| 10. | Åbo Bärssaftfabrik | Sock. Hallon-saft. |
| 11. | E. W. Svensson, Helsingfors | Hallon. |
| 12. | K. G. Källström, Åbo | Sockrad fruktsaft. Hallon. |

Dessutom har i och för jämförelse ett prof på å laboratoriet enligt tyska farmakopén framställd sockrad hallonsaft analyserats.⁸⁾ Äfven upptagas nedan resultaten af ett undersökt prof på konstgjord hallonsaft, sådant som i vattenkioskerna jämte kolsyradt vatten användes för framställning af hallonlimonad⁹⁾.

Den analytiska undersökningen har omfattat bestämning af sp. vikt, alkoholhalt, extrakthalt, fri syra och flyktiga syror, askhalt, askans alkalinitet samt pröfning på tjärfärger.

Undersökningsresultaten äro sammanställda i följande tabell:

⁸⁾ Saften framställdes hösten 1915 ur i Helsingfors köpta friska bär, enligt uppgift härstammande från Lojo.

⁹⁾ Detta prof har välvilligt ställts till mitt förfogande af föreståndaren för Apotekarens Mineralvattenfabrik, ing. Paul Nyman.

Sockrade hallonsafter:

| | Omräknadt till råsaft | | Färgnyans med blyacetat | Pröfning på tjärfärger | Alkalitets-tal. cm ³ N-syra pr 1 gr aska | Askans alkalinitet. cm ³ N-syra pr 100 gr saft | Aska, % | Flyktiga syror ss. ättiksyra % | Fri syra ss. vattenfri citronsyra, % | Extrakt, % | Alkohol vol.-% | Sp. vikt. +15° C. |
|-----------------------|-----------------------|---------|-------------------------|------------------------|---|---|---------|--------------------------------|--------------------------------------|------------|----------------|-------------------|
| | Askans alkalinitet | Aska, % | | | | | | | | | | |
| Äkta hallonsaft | 6,91 | — | blågrå rödgredelin | — + | 10,6 | (2,42) | 0,228 | 0,050 | 0,451 | 66,96 | 1,59 | 1,3296 |
| Konstgjord hallonsaft | 0,083 | — | | | — | — | 0,042 | 0,016 | 0,420 | 50,49 | 0,36 | 1,2345 |
| Handelsvara: | | | | | | | | | | | | |
| N:o 1 | 0,781 | 9,81 | blågrå | + | 12,6 | 3,15 | 0,251 | 0,078 | 0,934 | 69,26 | 1,32 | 1,3443 |
| " 2 | 0,419 | 4,69 | blågrå | — | 11,2 | 2,34 | 0,209 | 0,113 | 1,023 | 52,25 | 0,52 | 1,2445 |
| " 3 | 0,415 | 5,29 | blågrå | — | 12,7 | 2,52 | 0,198 | 0,049 | 0,542 | 54,38 | 0,69 | 1,2563 |
| " 4 | 0,381 | 3,41 | blågrå | — | 9,0 | 1,64 | 0,183 | 0,065 | 0,507 | 54,01 | 0,56 | 1,2546 |
| " 5 | 0,603 | — | blågrå | + | — | — | 0,160 | 0,015 | 0,977 | 74,59 | 0,11 | 1,3800 |
| " 6 | 0,279 | 3,83 | blågrå | — | 13,7 | 1,74 | 0,127 | 0,048 | 0,487 | 56,47 | 0,52 | 1,2686 |
| " 7 | 0,114 | negativ | ljusröd | + | negativt | negativ | 0,119 | 0,014 | 0,298 | 0,87 | 0,27 | 1,0030 |
| " 8 | 0,295 | 3,94 | blågrå | — | 13,3 | 1,24 | 0,093 | 0,031 | 1,210 | 69,91 | 0,27 | 1,3502 |
| " 9 | 0,128 | 1,56 | ljusröd | + | 12,2 | 0,84 | 0,069 | 0,052 | 0,317 | 48,56 | 0,27 | 1,2245 |
| " 10 | 0,114 | 0,95 | ljusröd-blågrå | + | 8,3 | 0,44 | 0,053 | 0,086 | 0,617 | 55,51 | 0,33 | 1,2633 |
| " 11 | 0,107 | 0,75 | ljusröd | + | 7,0 | 0,33 | 0,047 | 0,220 | 0,670 | 38,13 | 0,33 | 1,2785 |
| " 12 | 0,072 | 0,55 | ljusröd | + | 7,6 | 0,26 | 0,034 | 0,085 | 0,313 | 54,53 | 0,13 | 1,2575 |

Vid bedömning af safternas äkthet är den färgnyans man erhåller vid behandling med blyacetallösning af utslaggifvande betydelse. De naturliga bjärfärgerna, som äga indikatoregenskaper, gifva nämligen med detta agens en färg, som går i blå nyanser. En konstprodukt, där färgämnet enbart består af tjärfärger ger med blyacetal en rödaktig färgton. En blandning af med tjärfärger försatt konstsaft och naturlig hallonsaft ger med blyacetat blå färgning. Tjärfärger kan härvid uppdragas vid profning enl. Aratametoden genom betning å hvitt ullgarn. Det är sålunda möjligt att afslöja blandningar af konstgjord saft och natursaft.

En vattentillsats uppdragas som ofvan framhållits med tillhjälp af den för råsaft omräknade askhalten resp. askalkaliniteten. Vid bedömning af de nu undersökta safterna komma endast de prof att förklaras med säkerhet vattenblandade, hvilka per råsaft uppvisa en mindre askhalt än 0,400 % eller en askalkalinitet understigande 4,00 cm³ N-syra. Dessa normer äro afsevärdt mera liberala än de som användas af de tyska näringsmedelkemisterna. Detta förfarings-sätt synes mig dock böra i detta fall användas med hänsyn därtill att begreppen om hvad som är tillåtet och hvad förfälskning hos oss i afsaknad af lifsmedellag ännu äro tämligen oklara.

Af undersökningsresultaten finner man, att af de tolf undersökta handelsprofven icke mindre än sju prof innehöllo tjärfärger. Af dessa voro dock tvenne (n:ris 1 och 5) att döma af blyacetalfällningens färg framställda ur naturbär. I dessa var askhalten tillfredsställande och kunde en vattenutspädning sålunda icke konstateras. Här föreligga således tvenne prof på äkta hallonsaft, hvilka dock försatts med tjärfärger för att förläna desamma en grannare färg. Om ock en oegentlighet häri måste anses föreligga kunna dessa prof icke stämplas såsom falsifikat i egentlig bemärkelse. Prof n:o 10 utgör en blandning af konstprodukt och äkta saft. Af den låga askhalten framgår emellertid att mängden naturlig saft är synnerligen problematisk¹⁰⁾. Profven n:ris 9, 11 och 12 äro rena konstprodukter utan tillsats af äkta hallonsaft. Då de säljas i handeln utan att deklarereras såsom konstvara och den konsumerande allmänheten kunna köpa dessa i tro att de äro natursafter böra de stämplas såsom grofva förfälskningar. Profvet n:o 7 är ett dubbelfalsifikat. Detsamma deklarerades med den något egendomliga beteckningen „sokeroitua hallonmehua“. Att döma af deklARATIONEN borde sockrad hallonsaft föreligga. Emellertid hade detta prof intet gemensamt med vare sig natursaft eller socker. Hallonsaften var ersatt af en konstprodukt, sockret af sackarin. Fabrikanten hade försiktigtvis glömt att uppgifva sitt namn.

¹⁰⁾ Framställningen af detta saftfabrikat uppges på flasketiketten stå under kontroll af namngifven kemist. Då fabrikket måste stämplas såsom ett groft falsifikat vore det af intresse att veta hvari omförmälda kontroll består.

De fem saftprof, hvilka sakna tjärfärger, visa en genomgående blågrå färgnyans. Emellertid uppfylla endast tvenne (n:ris 2 och 3) de ofvan anförda fördringarna på koncentration (aska i råsaft öfver 4,0 %), medan de öfriga (n:ris 4, 5 och 8) i mera eller mindre hög grad äro utspädda med vatten.

Resultaten af undersökningarna öfver beskaffenheten af i handeln förekommande sockrade hallonsafter kunna sammanfattas i följande:

- I. **Af naturbär framställda sockrade safter, af tillfredsställande beskaffenhet:**
Fabriken Chymos vid Imatra (n:o 2),
Viktor Topelius, Kangasniemi (n:o 3).
- II. **Af naturbär framställda sockrade safter, försatta med främmande färgämnen:**
A.-B. K. M. Brondin O.-Y., Helsingfors (n:o 1),
Karl Fazer, Helsingfors (n:o 5).
- III. **Af naturbär framställda sockrade safter, vid hvilkas framställning råsaften blifvit utspädd med vatten:**
Haapaveden kotimarjala (n:o 4),
Helsingfors Charkuteri (n:o 6),
Blomqvist & C:o, Helsingfors (n:o 8).
- IV. **Sockrade safter, framställda af konstprodukter med en ringa tillsats af äkta saft. Falsifikat:**
Åbo Bärsaffabrik (n:o 10).
- V. **Sockrade safter, bestående enbart af konstprodukter. Falsifikat:**
Huopalahden Vesi- ja Mehutehdas (n:o 9),
E. W. Svensson, Helsingfors (n:o 11),
K. G. Källström, Åbo (n:o 12).
- VI. **Såsom sockrad deklarerad hallonsaft, framställd af konstgjord saft och sackarin, utan sockertillsats. Dubbelfalsifikat:**
Obekant firma (n:o 7).

Det framgår häraf, att de till kategorierna I—III hörande firmorna använda naturbär för sin saftframställning, ehuru väl emot de tvenne senare kategorierna anmärkningar kunna göras. Sålunda skulle de till dessa hörande firmorna exempelvis i Tyskland genom den högt utvecklade lifsmedellagstiftningen utan tvifvel åtalats för förfalskningsbrott. Hos oss synes en sådan åtgärd ännu icke lämplig, liksom ett i detta syfte utfördt försök knappast skulle krönas med framgång. Ett oeftergiftligt villkor för en lycklig utgång i detta afseende torde vara att en tydlig och klar definition för sockrad bärsaft

är stadgad. I motsatt fall skall man invända, att en „som sockrad bärsaft“ deklarerad produkt ingalunda kan stämpas såsom förfalskad, om i densamma engång ingå saft af naturbär samt socker såsom hufvudsakliga beståndsdelar, och att en eventuell tillsats af vare sig för hälsan oskadliga färgämnen eller vatten icke inverkar på sak. En vattenutspädning företages ju i alla fall med den sockrade bärsaften förrän densamma förtäres.

Annat är förhållandet med de till kategorierna IV—VI hörande safterna, hvilka framställts enbart eller nästan uteslutande ur konstprodukter. Då dessas rätta karaktär icke å etiketterna uttryckligen omnämnts, utan tvärtom beteckningen varit ägnad att bibringa konsumenten den uppfattningen att af naturbär framställd vara förelegat, är det uppenbart att dessa safter äro grofva förfalskningar. Här bör strafflagen komma till tillämpning och komma åtgärder att vidtagas för befordrande af fabrikanterna till laga ansvar.

Konstgjorda safter hafva otvifvelaktigt sin berättigade existens för framställning af limonader och läskdrycker, *men få dessa aldrig gifva anledning till föreväxling med natursafter*. Utom att de senares friska smak och arom icke fullkomligt kunna efterbildas i konstsafterna innehålla färska eller till ej alltför höga temperaturer uppvärmda safter för organismen viktiga ferment samt s. k. vitaminer, d. ä. ret- eller skyddsämnen, hvilka äro nödvändiga för kroppens normala utveckling. Dessa saknas själfallet i konstsafterna.

De kemiska undersökningarna ha utförts af fil. kand. fröken Greta Borenus.

Helsingfors i maj 1917.

Seskviterpenfraktionen i tallkådans flyktiga andelar.

Af **Ossian Aschan** och **Bertel Aschan**.

I TVENNE tidigare publikationer¹⁾ meddelades en del uppgifter öfver den vid 125—130° under 10 mm tryck kokande seskviterpenfraktionen, som erhållits vid fraktionering af ett såsom terpentin N:o 3 betecknad, vid Muurola hartsfabrik erhållit destillat af kåda ur tallrötter, och däri *kadinen* påvisats medels sin vid 117° smältande *dihydroklorid*, C₁₅H₂₆Cl₂.

Då sagda vakuumfraktion, 125—130°, hvilken tidigare erhållits vid en tre gånger upprepad fraktionering vid 10 mm²⁾, och som

¹⁾ Dessa *Meddelanden*, band. 25, sid. 26 (1916); *Vet.- Soc:s Bidrag* 77, N:o 2 (1916).

²⁾ Se sistnämnda publikation sid. 7.

under något mer än ett halft år hållits i en tillsmält, med koldioxid fylld flaska, ånyo undersöktes, befanns den vara något mera trögflytande än tidigare. Också lukten, som tidigare varit pepparartad, var nu förändrad och påminte mera om linoljefernissa. Vid omfraktionering i vakuum framgick äfven att en förändring ägt rum. Större delen öfvergick numera, i stället för vid 125—130°, under 125° vid 10 mm. Destillationsresultatet var vid användning af 130 g af den tidigare erhållna fraktionen följande:

| | vikt | d ^{20/4} |
|-------------|---------|-------------------|
| 1) 100—115° | 7,87 g | 0,9274 |
| 2) 115—119° | 20,07 " | 0,9283 |
| 3) 119—122° | 35,6 " | 0,9265 |
| 4) 122—125° | 28,7 " | 0,9205 |
| 5) 125—130° | 24,4 " | 0,9135 |
| Återstod | 13,8 " | — |

Endast ca 20 % af seskviterpenet uppvisade således sin tidigare kokpunkt, medan ca 60 % kokade före 125°. Äfven spec. vikten för den vid 125—130° öfvergående fraktionen hade blifvit lägre. Återstoden var balsamartad och utgjordes sannolikt af di- eller polysekviterpen. Då luftsytret icke kommit i beröring med kolvätet under mellantiden, var förändringen icke framkallad af en oxidation, utan hade synbarligen, att döma af kokpunktens förskjutning nedåt hos hufvudandelen, dels en omlagring af kolvätet, dels en polymerisering i mindre skala ägt rum.

Undersökningen, som redan från början afsåg att fastställa om flere seskviterpener förefunnos i detta destillat af naturprodukter, hade tydligen blifvit gynnad af omlagringstendensen hos detsamma. Vårt arbete gaf i själfva verket ett positivt resultat. Det lyckades nämligen att ur samtliga ofvan anförda seskviterpenfraktioner, nämligen 2) t. o. m. 5), vid inledningen af torr klorvätegas i de till 1/5 af sin volym med absolut eter utspädda fraktionerna — jämte kadinenhydroklorid, kännspek genom sina i alkohol svårslösliga, nålformigt tillspetsade, refflade prismer med smp. 117—118°, afskilja en annan *dihydroklorid* C₁₀H₂₆Cl₂, hvilken kristalliserar i stora glänsande blad med romboedrisk habitus. Den tillhör uppenbarligen ett lägre kokande seskviterpen, emedan den nästan uteslutande, dock något uppblandad med kadinenhydroklorid, uppkommer ur fraktionerna 115—119° och 119—122°, medan de vid 122—125° och 125—130° kokande andelarna gifva mera kadinenhydroklorid. Den nya dihydrokloriden är lättare och stannar i sistnämnda fall i moderluten. I förra fallet utkristalliserar den direkt tillsammans med en mindre del kadinendihydroklorid. Från små mängder af denna kan den lätt afskiljas redan genom en omkristallisation ur kokande 96 % alkohol.

Den nya dihydrokloriden smälter skarpt vid 85—86°. Den löser sig lätt i metylalkohol, isättika, benzol, eter och ligroin, men

är mindre löslig i aceton. Då den, upplöst i ett spår benzol, visar sig mättad i förhållande till soda-alkalisk permanganatlösning, härleder den sig från ett bicykliskt seskviterpen. Analysen gaf följande tal:

| | |
|--|---------|
| 0,1100 g substans gaf 0,1134 g AgCl, motsvarande 0,02805 g Cl: | |
| Ber. för C ₁₅ H ₂₆ Cl ₂ : | Funnet: |
| Cl 25,63 % | 25,50 % |

Vid en diskussion om den nya dihydrokloridens konstitution kunde man ifrågasätta möjligheten att den vore en ur kadinen bildad, därmed strukturisomer eller stereoisomer förening. I förra fallet hade additionen af klor och väte kunnat äga rum vid andra kolatomer inom kadinenmolekylen än då den normala, förut kända dihydrokloriden bildas. I det senare fallet kunde visserligen additionen, strukturellt taget, ha ägt rum vid samma kolatomer, men vore kloratomernas läge i rymden ett annat.

Emellertid synes den nya hydrokloridens bildning företrädesvis ur de lägre kokande fraktionerna gifva skäl för antagandet, att kadinenet omlagrats till ett *annat bicykliskt seskviterpen* med något lägre kokpunkt. Härom skall en planerad utförligare undersökning sannolikt gifva besked. Emellertid synes det icke uteslutet att detta nya bicykliska seskviterpen — ett kolväte af detta slag, som skulle bilda en vid 85—86° smältande dihydroklorid, är nämligen icke bekant — till en mindre del redan kunde ha förefunnits i det ursprungliga destillatet af kådan ur tallrötterna.

Den 12 juni 1917.

Ett nordiskt statslaboratorium på 1600-talet.

Meddelande af **Henrik Ramsay**.

DEN vetenskapliga forskningens betydelse för industrins utveckling erkännes numera öfverallt. Tanken att förena vetenskap och industri till gemensamt arbete har i våra dagar brutit igenom. Det ena forskningsinstitutet efter det andra anlägges, och äfven i vårt land ha vi sett denna tanke förverkligad genom grundandet af Centrallaboratoriet.

Det kan då ha sitt intresse att se, huru samma tanke varit vaken i längesedan svunna tider och, märkligt nog, till först framträd i Norden.

Uti Kopp's „Geschichte der Chemie“ omnämnes ¹⁾, att Carl XI år 1683 i Sverige inrättade ett af de allra första statslaboratorierna. Samma uppgift återfinnes hos v. Meyer ²⁾, som dock, tydligen oriktigt,

¹⁾ Hermann Kopp: Geschichte der Chemie. 1844. Del II. sid. 19.

²⁾ Ernst v. Meyer: Geschichte der Chemie. 1885, sid. 126.

angifver anläggningsåret vara 1686. Under letandet efter närmare upplysningar rörande detta företag har jag funnit, att inrättningens tillkomst hade sitt ursprung i samma idé, som först flera sekel senare blef allmänt omfattad.

I sin historia öfver Sveriges öden under konungarne af det pfalziska huset framhåller nämligen Carlson, huru Carl XI och hans män vunnit klar insikt om sammanhanget mellan vetenskapernas utveckling och näringslivets förkofran, och om det af Kopp samt v. Meyer omnämnda kemiska laboratoriet meddelas följande³⁾: „Redan 1679 beslöts inrättandet af Laboratorium Chemicum, men beslutet sattes ej i verket förrän fyra år senare. Det ställdes under Claes Flemings uppsikt och leddes af Hiärne mot ett årligt arvode af 300 d. s. Dess bestämmelse förklarade konungen vara att undersöka växters och mineraliers sammansättning i vårt fädernesland; det skulle vara 'mängen till undervisning samt hälsan och annan välfärd till styrka och förkofring'. Konungen, som aldrig släppte de praktiska ändamålen ur sikte, räknade bland annat på, att härigenom få medicinalier till regementenas fältkistor för bättre köp.“

Häraf framgår tydligt, att den ledande tanken var i alla hänseenden lik den, som i våra dagar förverkligats. Förhållandena voro ju ej så utvecklade; de antydda ändamålen kunna måhända te sig obetydande i bredd med nutidens stora problem. Men laboratoriets uppgift var då som nu att undersöka landets egna råämnen och möjligheterna för deras vidare förädling.

Laboratoriet vandrade, berättar Carlson vidare, i förstone omkring i hyrda lokaler inom hufvudstaden, tills det fann en fristad i ett för ändamålet inköpt hus på Kungsholmen. Hiärne var outtröttlig i att anställa försök såväl med mineralier som med växter. En trädgård för medicinska örter anlades och artificiella bad inrättades i laboratoriets grannskap. Emellertid kallades ledaren, Urban Hiärne, snart till andra befattningar, och institutets betydelse torde därefter snabbt gått nedåt.

Carlson uppgifver vidare, att laboratoriet stod på höjden af sin tids vetenskapliga bildning, samt att äfven utländska lärde reste till Stockholm för att taga kännedom om dess verksamhet. Samma uppgift återfinnes, närmare detajerad, i lefnadsteckningen öfver Hiärne uti Biografiskt lexicon öfver namnkunnige svenske män. Där omnämnes, att „den berömde kemisten i Paris Guil. Homberg ankom till Stockholm för att se inrättningen med egna ögon och lära känna Hiärne“.

Det synes dock som om Hombergs resa icke företagits i det angifna syftet, utan skedde besöket förmodligen under hans i ungdomsåren utförda vidtomfattande resor, hvarvid han omkring 1680, antagligen förrän laboratoriet i själfva verket grundades, var i Sverige. Ett minnestal öfver Homberg, återgifvet af Gjörwell⁴⁾ berör detta

³⁾ F. F. Carlson: Sveriges historia under konungarne af Pfalziska huset. 1879. del IV. 88 och 92.

⁴⁾ Det Svenska Biblioteket. del. I, sid. 50.

besök och det är förmodligen denna källa, som ligger till grund för Carlsons och Biografiskt lexicons uppgifter. I detta minnestal säger Homberg ha dragits till Sverige af intresse för landets koppargruvfor, hvarefter det förtäljes, att „den då regerande konungen af Sverige hade kort förut i Stockholm upprättat ett kemiskt laboratorium. Homberg arbetade där med Hiärne, den nuvarande konungens lifläkare, och hade nöjet att i hög grad bidra till den nya inrättningens första framgångar.“

Med detta korta meddelande har jag endast velat erinra om ett i kemins historia märkligt nordiskt företag. Det vore af stort intresse, att med ledning af de källskrifter, som helt säkert böra kunna framletas i Sverige; söka ernå en mera fullständig bild af Carl XI:s statslaboratorium, än hvad dessa korta citat kunnat lämna.

Kalsiumin kvantitativinen määrääminen sulfatina.

Tiedonanto Helsingin kaupungin laboratoriosta terveydellisiä tutkimuksia varten N:o 16.

M. Brofeldt.

TEHDESSÄNI yllämainitulla laboratoriollla keväällä 1916 jauhoanalysejä oli m. m. määrättävä jauhojen kalsiumpitoisuus. Koska tuhkan aineosina on paitsi kalsiumia myös fosforihappoa, rautaa, aluminiumia y. m. koettelin laboratorion johtajan, fil. maisteri B. Geitlinin ehdotuksesta eri kalsiummääräämistapoja löytääkseni tähän tapaukseen parhaiten soveltuvan.

Tavallistahan on poistaa fosforihappo ferrikloridilla joko etikettai heikosti suolahappoisesta liuoksesta. Edellisessä tapauksessa jää ferrifosfatisakkaan kalsiumia aina hiukan, jälkimäisessä tapauksessa taasen voi liuokseen jäädä hiukan fosforihappoa joutuen sitten kalsiumoksalatisakkaan.

Tina- ja molybdatimetodit ovat vaivaloisia; jälkimäinen voisi tulla kysymykseen kun samalla saadaan P₂O₅ määrättyksi, mutta molybdenin poistaminen rikkivedyllä suodoksesta tuottaa vaikeuksia.

K. K. Järvinen¹⁾ on määrännyt kalsiumin fosfateista siten, että analysoitava liuos kaadettiin reagensiin (heikosti hapan oksalihappo- ja ammoniumoksalatiliuos) ja reaktio päätettiin lisäämällä vähitellen ammoniakkaa.

Tämäkään menettelytapa ei antanut tyydyttäviä tuloksia. Sakkaan jää rautaa ja ehkä aluminiumia, joten kalsiumpitoisuus tulee liian suuri.

¹⁾ Zeitsch. f. anal. Ch. 43, 561.

Lopulta löysin menettelytavan, joka antoi täysin tyydyttäviä tuloksia. Se perustuu kalsiumsulfatin liukenemattomuuteen 70-prosenttiseen alkoholiin ja käytetään fosfatilannoitusaineita tutkittaessa.

Alkuperäisessä muodossaan se on seuraava²⁾: 5 g fosfata liuotetaan 25 cm³:iin HNO₃ (om. p. 1,2) ja 12,5 cm³:iin HCl (om. p. 1,12) ja miedonnetaan 500 cm³:ksi. 100 cm³:iin tätä liuosta lisätään 25 cm³ H₂SO₄ (om. p. 1,84). Viiden minuutin kuluttua sekoitetaan ja lisätään 100 cm³ 95 % alkoholia, jäädytetään ja miedonnetaan alkoholilla 250 cm³:ksi. Siivilöidään puolen tunnin kuluttua.

Jones³⁾ on vähän muuttanut menetelmää. Glaser käyttää 1 g aainetta kohti 25 cm³ rikkihapon monohydratia (om. p. 1,84), jota vastoin Jones lisää ainoastaan 2 cm³ monohydratia eli 10 cm³ liuosta 1 : 5.

Jones'in mukaan menetellään seuraavasti: 10 g ainetta liuotetaan typpisuolahapolla 500 cm³:ksi. 50 cm³ liuosta = 1 g ainetta haihdutetaan dekanterilasissa puolilleen, kuumaan liuokseen lisätään 10 cm³ H₂SO₄ (1 : 5), sekoitetaan, kaadetaan joukkoon 150 cm³ alkoholia, sekoitetaan uudelleen ja siivilöidään 3 tunnin kuluttua sekä pestään alkoholilla kunnes 10 tippaa suodosta miedonnettuna yhtä suurella volymilla vettä ei punerru tipalla metyloransiliuosta. Kosteaa kalsiumsulfatisakkaa siirretään platinamaljaan, peitetään suodatinpaperillaan, alkoholi poltetaan pois ja hehkutetaan kohtuullisella liekillä painoltaan muuttumattomaksi. Hehkutettu CaSO₄ ei ole kyllin hygroskoopinen estääkseen työskentelemistä avonaisilla astioilla.

Huomattava on, että Glaserin metodissa tulee liuoksen väkevyys olemaan vain 48 % alkoholin suhteen, Jones'in metodissa taas 78 %. En tiedä kuka on ehdottanut käytettäväksi 70 % liuosta; kaikissa tapauksissa mainitaan käsikirjoissa, joissa metodia selostetaan, että alkoholia on lisättävä niin paljon, että sen väkevyys liuoksessa tulee olemaan 70 %.

Holleman⁴⁾ on analysoinut Thomas-fosfateja Jones'in mukaan ja huomannut, että kalsiumsulfatisakka aina on ollut rauta- ja etenkin manganipitoinen, jonka takia hän ensin saostaa heikosti happamasta liuoksesta neutralisella kaliumoksalatilla, pesee sakan, liuottaa suolahappoon ja käsittelee liuosta Jones'in mukaan. Tällä tavoin hän on saanut sakan rauta- ja manganivapaaksi.

Koska jauhojen kalsiumpitoisuus oli hyvin pieni, ainoastaan muutamia sadasosia %, oli pelättävissä kalsiumhukkaa saostettaessa happamasta liuoksesta kaliumoksalatilla, minkä takia koetin tulla toimeen yksinkertaisella saostamisella rikkihapolla ja alkoholilla. Tämä onnistuikin hyvin, kuten kokeista näkyy. Käytin aina runsaammin rikkihappoa kuin Jones ja Glaserkin ja saostin kylmästä liuoksesta, sillä huomasi, että lämmitettäessä vesihauteella muutamia minuutteja

²⁾ Glaser, Zeitsch. für angew. Ch. 1889, 636.

³⁾ Z. f. ang. Ch. 1891, Heft 1, pag. 3.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1892 II, 1471.

liuosta, jossa oli verraten vähän rikkihappoa, saostumaisillaan oleva valkea sulfati muuttui ruskeaksi ja sakka oli rautapitoinen. Tämä johtui todennäköisesti liunneena olleen rautasulfatin hydrolyysistä.

Jauhojen kalsiumpitoisuutta määrittäessäni menetelin seuraavasti:

Noin 5 g jauhoa poltettiin tuhkaksi platinamaljassa, lisättiin tunnettu määrä suolahappoa, lämmitettiin lievästi vesihauteella, titrattiin takaisin ⁿ/10 NaOH-liuoksella, joten saatiin tuhkan emäksisyys määrättyksi, muodostunut sakka liuotettiin mahdollisimman vähään suolahappoon ja miedonnettiin vedellä 100 cm³:ksi. Tästä liuoksesta otettiin 50 cm³ kalsiumin määräämistä varten (toisesta puolesta määrättiin P₂O₅), lisättiin 1 cm³ väkev. rikkihappoa ja haihdutettiin melkein kuiviin vesihauteella, jolloin HCl poistui ja piihappo muuttui liukenemattomaksi. (Pientä HCl-pitoisuutta ei yleensä pidetä haitallisenä; on kuitenkin mielestäni varmintä poistaa se kokonaan). Seos huuhdottiin suppiloon, valettiin vedellä kunnes suodoksen volymi oli 25 cm³, lisättiin 75 cm³ 96 % alkoholia ja jätettiin yli yön seisomaan. Sakka pestiin moneen kertaan 70 % alkoholilla, johon oli lisätty jokunen tippa rikkihappoa, siirrettiin papereineen platinapokkaaseen, lämmitettiin ensin varovasti, sitten täydellä bunsenliekillä ja punnittiin. Koska osa tavallisesti pelkistyy kalsiumsulfidiksi, täytyy upokkaaseen lisätä tippa rikkihappoa, joka varovaisesti haihdutetaan pois, sen jälkeen hehkutetaan hiukan ja punnitaan uudelleen. Tämä on uudistettava kunnes paino pysyy muuttumattomana.

Kalsiumsulfati ei kiipeä pitkin suppilon seiniä kuten oksalati; sitäpaitsi on molekylillä n. 2¹/₂ kertaa kalsiumoksidimolekylillä suurempi, joten punnitusvirheet tulevat vastaavassa määrässä pienemmiksi.

Sulfatimetodin luotettavuutta koetettaessa poltettiin 10 g erästä kaurajauhoa tuhkaksi, joka liuotettiin suolahappoon, miedonnettiin 200 cm³:ksi ja kutakin koetta varten otettiin 50 cm³. Ylläselostetun sulfatimenetelmän mukaan saatiin 2,8 mg CaSO₄ vastaten 0,046 % CaO alkuperäisessä jauhossa. Toisessa kokeessa saostettiin ensin ammoniumoksalatilla ja ammoniakilla, sakka pestiin, liuotettiin miettoon rikkihappoon ja saostettiin alkoholilla. Tulos oli aivan sama, nim. 2,8 mg CaSO₄ = 0,046 % CaO.

Kolmannessa kokeessa saostettiin kalsiumi K. K. Järvisen mukaan, jolloin saatiin 0,064 % CaO. Hehkutusjäännös ei ollut aivan valkoinen ja antoi rautareaktion.

Eräs toinen kaurajauho antoi sulfatimetodin mukaan 0,023 % CaO, K. K. Järvisen mukaan 0,046 %. Jälkimäinen sakka oli taaskin rautapitoinen.

Näihin kokeisiin nähden voitaisiin huomauttaa, että reaktio-liuoksen volymi (100 cm³) oli suhteettoman suuri verrattuna CaSO₄

⁵⁾ Tämä vesimäärä riittää hyvin liuottamaan kiteytyneen CaSO₄, jota tutkimaissani jauhoissa oli 3—5 mg (yhdessä 13 mg) sekä filtrumin huuhtomiseen; sillä jo 5 cm³ vettä liuottaa 10 mg CaSO₄.

määrään⁶⁾. Sen takia tein puhtaimmasta kalsiumnitrattista liuoksen, jossa oli 1 mg CaO 1 cm³:iä kohti, ja saostin tästä kalsiumin rikkihapolla ja alkoholilla:

2 cm³ liuosta miedonnettiin vedellä 25 cm³:ksi, lisättiin jokunen tippa rikkihappoa ja 75 cm³ 96 % alkoholia ja jätettiin yli yön seisomaan. Tulos oli 4,6 mg CaSO₄ = 1,9 mg CaO.

25 cm³ liuosta antoi 60,4 mg CaSO₄ = 24,9 mg CaO.

Tämän jälkeen tein kaksi koetta seoksilla, jotka suunnilleen vastaavat kaurajauhon tuhkan kokoomusta (Königin mukaan):

| | I | II |
|--------------------------------------|------|-------|
| CaO | 5 mg | 15 mg |
| Fe ₂ O ₃ | 1 " | 2 " |
| MgO | 10 " | 15 " |
| Na ₂ O | 5 " | 10 " |
| K ₂ O | 25 " | 50 " |
| P ₂ O ₅ | 50 " | 100 " |

Liuoksien volymit 25 cm³, väkev. rikkihappoa 2 cm³, 96 % alkoholia 75 cm³. Saostamisen jälkeen seisseet vuorokauden.

Seos I antoi 11,4 mg CaSO₄ = 4,7 mg CaO.

" II " 36,0 " " = 14,8 " "

Koetin sulfatimetodin soveltuvaisuutta myöskin muihin keino-tekoiisiin fosfateiksiin; tulokset ovat kootut seuraavaan taulukkoon:

| N:o | CaO mg | Fe ₂ O ₃ mg | Al ₂ O ₃ mg | MnO mg | MgO mg | Na ₂ O mg | P ₂ O ₅ mg | Väkev. H ₂ SO ₄ cm ³ | Saatu | |
|-----|-----------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------|-----------|-------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------|-----------|
| | | | | | | | | | CaSO ₄ mg | CaO mg |
| 1 | 10 | — | — | — | — | 87 | 100 | 2 | 25,0 | 10,3 |
| 2 | 5 | — | — | — | — | 174 | 200 | 2 | 12,2 | 5,0 |
| 3 | 5 | 65 | — | — | — | 4,3 | 5 | 2 | 11,4 | 4,7 |
| 4 | 5 | — | 54 | — | — | 4,3 | 5 | 2 | 10,0 | 4,1 |
| 5 | 5 | 6,5 | 5,4 | — | — | 4,3 | 5 | 1 | 11,3 | 4,7 |
| 6 | 5 | 6,5 | 5,4 | — | — | 8,7 | 10 | 1 | 11,6 | 4,8 |
| 7) | 2 | 6,5 | 5,4 | — | — | 43 | 50 | 2 | 4,3 | 1,8 |
| 8 | 50 | 6,5 | 5,4 | — | — | 8,7 | 10 | 1 | 121,4 | 50,0 |
| 9 | 10 | — | — | 10 | — | 43 | 50 | 2 | 24,0 | 9,9 |
| 10 | 10 | — | — | 50 | — | 8,7 | 10 | 2 | 24,2 | 10,0 |
| 11 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | — | 85 | 2 | 23,0 | 9,5 |
| 12 | 5 | 1 | 0,8 | 0,6 | 0,3 | — | 1,5 | 2 | 10,0 | 4,1 |
| 13 | 10 | 3 | 1,3 | 1,3 | 0,8 | — | 4 | 2 | 22,4 | 9,2 |
| 14 | 45 | 10 | 7,5 | 5 | 2,8 | — | 15 | 5 | 107,6 | 44,3 |
| 15 | 40 | 12,5 | 5 | 5 | 3 | — | 15 | 5 | 95,6 | 39,4 |
| 16 | 40 | 12,5 | 5 | 5 | 3 | — | 15 | 2 | 97,2 | 40,0 |

⁶⁾ Käytin mahdollisimman mietoja liuoksia estääkseni rautaa, alumiiniumia y. m. saostumasta kalsiumin mukana.

⁷⁾ Reaktioliuoksen volymi 314 cm³; kaikissa muissa kokeissa 100 cm³.

Kokeista 3, 9 ja 10 käy ilmi, että verraten korkeat rauta- ja manganipitoisuudet eivät vaikuta haitallisesti kalsiumia saostettaessa. Sitävastoin näyttää siltä kuin alumiinium estäisi kalsiumia saostumasta täydellisesti (kokeet 4 ja 11). Fosforihappo ei haita.

N:o 12—16 vastaavat Hollemanin kokeisiinsa käyttämiä keino-tekoiisia Thomas-fosfateja. Tunteuttomasta syystä kokeet 12—15 antoivat aivan liian pienet CaO-arvot. Kaikki sakat olivat kuitenkin rauta- ja manganivapaat. Koe 16 osoittaa, että Thomas-fosfateja tutkittaessa voidaan tulla toimeen yksinkertaisella sulfatisaostamisella.

Helsinki toukok. 1917.

Reduktasprofvet vid bedömningen af gräddens kvalitet.

Meddelande från Andelssmörexportaffären Valios m. b. t. laboratorium.
N:o 2.

Af **A. E. Sandelin.**

REDUKTASPROFVET har, i den form det utarbetats af *Barthel* och *Orla-Jensen*, rätt allmänt vunnit insteg såsom ett snabbt och tillförlitligt prof att bedöma mjölkens bakteriehalt. Bl. a. har detta prof, vanligen kombinerat med jäsningsprofvet, antagits såsom grund för kvalitetsbedömning af mjölken i ett antal af Finlands mejerier. Det är Valios afsikt, att på allt sätt arbeta för och främja ett allmänt införande af en kvalitetsbedömning af den råvara, som levereras till mejerierna och en på denna bedömning baserad kvalitetsbetalning åt leverantörerna. Kvaliteten bedömes då på grund af reduktas- resp. jäsningsreduktasprofvet under samtidigt beaktande af lukt och smak. Då det hos oss, isynnerhet i *Östra Finland* finnes mycket mejerier, som emottaga både grädde och mjölk, uppställde sig för oss frågan, huruvida grädden kan bedömas enligt samma grunder, som mjölken, eller ej. *Barthel* och *Orla-Jensen*¹⁾ hafva undersökt reduktionstiden och bakteriehalten hos grädden och funnit, att samma klassindelning, som föreslagits för mjölken, äfven kan tillämpas å grädden. Men, för att en till mejeriet levererad mjölk och en samtidigt levererad grädde skall kunna bedömas enligt samma grunder, måste man känna till huru bakteriehalten i mjölken förändras genom skumningen. Om ett stort antal af bakterierna bortskaffas genom separeringen blir grädden från en dålig mjölk i bakteriologiskt hänseende bättre än den ursprungliga mjölken, den har en längre reduktions-

¹⁾ Kungl. Landtbruks-akad. Handl. och tidskrift 1912, s. 13 (särtryck).
Milchw. Centralbl. 1912, N:o 14.

tid och hänföres följaktligen till en högre kvalitetsklass. I så fall vore det, om kvalitetsbetalning tillämpas och om bakteriehalten minskas vid separeringen, förmånligare att leverera grädde än mjölk och gräddleverantörerna blefve gynnade på mjölkleverantörernas bekostnad. Om bakterierna i mjölken vid separeringen åter till största delen skulle öfvergå i grädden, blefve förhållandet det motsatta, och då vore en bedömning enl. samma skala också orättvis. Ytterligare kunde man tänka sig den möjligheten, att det reducerande ämnet i mjölken — man känner ju ej, hvilket ämne, som förorsakar affärgningen — skulle till största delen stanna i skummjölken eller öfvergå i grädden²⁾, och detta förhållande kunde äfven förändra gräddens reduktionstid, ty om exempelvis reduktasen till stor del stannar i skummjölken är det ju ej gifvet, att grädden affärgas så fort syret af bakterierna bortskaffats, utan den reduceras först då, när bakterierna hunnit bilda tillräckligt reduktasenzym.

Vid separeringen gruppera sig ju mjölkens beståndsdelar på grund af sin spec. vikt i grädde, skummjölk och i separatorslamm. Bakterierna i mjölken borde ju äfven de gruppera sig i någon af dessa, beroende på hvilken deras spec. vikt är. Litteraturupplysningarna om bakteriernas spec. vikt äro varandra rätt motsägande. Så anger ex. *Almquist*³⁾ höbacillernas sporers spec. vikt till 1,35—1,40, tuberkelbacillernas till öfver 1,3. *Marpmann* åter anger tuberkelbacillernas spec. vikt till 1,018—1,046. *Stigell* anger *Bac. subtilis* spec. vikt vara 0,931—1,356, *Bac. megaterium*s till 0,887—1,339 o. s. v. I en del fall anges bakteriernas spec. vikt vara högre, i en del fall lägre än mjölkens. Dessutom bör enl. *Weigmann* beaktas, att, vid centrifugeringen af mjölken, de mot midten af separatorn strömmande fettkulorna medrycka bakterier, alldeles såsom vid tillfogandet af ett fast uppslammadt ämne till en grumlig vätska, detta ämne, då det sjunker till botten, rycker med sig grumlet. Dessa sakförhållanden göra det omöjligt, att utan vidare afgöra, huru bakteriehalten röner inflytande af separeringen.

Bl. a. vid undersökningarna af de s. k. reningscentrifugernas reningsförmåga, d. v. s. centrifuger, som användas för bortskaffandet af smutsen från mjölken utan att mjölken samtidigt separeras, hafva flere forskare undersökt centrifugeringens inverkan på mjölkens bakteriehalt. Af dessa undersökningar må närmast anföras de försök, som hafva beröring med här anförda undersökning. *Wilckens* fann en betydlig minskning, likaså *Backhaus* och *Cronheim*, hvilka sistnämnda iakttago en minskning med ända till 85,7 %, dock i rätt smutsig mjölk. *Erf* fann i en steriliserad separator en liten

²⁾ Mjölkens katalas öfvergår vid separeringen till en stor del i grädden. Se *Reiss* Zeitschr. f. klin. Medizin, 1905 Bd. 56 Heft 1—2.

³⁾ Då en stor del af den litteratur här hänvisas till finnes anförd i *Löhnis*, Handbuch d. landw. Bakteriologie 1909, s. 261 o. f., anser jag det öfverflödigt, att här änyo anföras de i nämnda verk angifna litteraturkällorna.

minskning, i en ej steriliserad en stark ökning. *Bang*⁴⁾ erhöill ej tillfredställande resultat vid försök att bortskaffa patogena bakterier ur mjölken genom separering. Till samma resultat kom *Scheurlen*. *Moore* fann, att endast en del af bakterierna utslungas. *Dunbar* och *Kister*⁵⁾ funno vid profning af en Heines reningscentrifug en ökning af bakteriehalten. *Eckles* och *Barnes* funno, att den genom separeringen renade mjölken ej hade större hållbarhet. *Harrison* fann i 6 fall mindre, i 24 fall mera bakterier i den centrifugerade än i den ej centrifugerade mjölken. *Doane* konstaterade en mindre hållbarhet hos den centrifugerade mjölken. *Kister* och *Liefmann* funno delvis höjning, delvis sänkning af bakteriehalten, ofta i afsevärdt hög grad. *Severin* och *Budinoff* samt *Severin* konstaterade en ökning af bakteriehalten. *Severin* bevisade äfven, att bakterieökningen ej beror på att ur den luft, som vid separeringen suges genom mjölken, denna tillföres bakterier. *Gutzeit*⁶⁾ har förnyat *Dunbars* och *Severins* försök, men ej kunnat iakttaga en märkbar stegring af bakteriehalten, blott han drog försorg därom, att de centrifugerade profven uppbevarades lika länge och vid samma temperatur, som kontrollprofven. Han anser, att ett icke iakttagande häraf förorsakat den anförda stegringen af bakteriehalten.

Denna ökning af bakteriehalten, som flera forskare konstaterat, är, såvida ej mjölken infekterats vid centrifugeringen, endast skenbar och beror på att vid räknandet af bakterierna med hjälp af gelatineller agarplattor, ett konglomerat af bakterierna gifver upphof åt endast en koloni. Vid centrifugeringen utsättes mjölken för en kraftig bearbetning och det är antagligt, att bakteriesammangyttringarna då söndersplittas och därigenom erhålles å plattorna ett större antal kolonier. En annan åsikt finnes äfven, som stödjande sig på *Nägelis* och *Meltzers* teori antager, att den mekaniska bearbetningen s. a. s. med våld påskyndar bakteriernas delning. Så förklaras saken bl. a. af *Severin*.

Ett säkrare resultat angående en eventuell ökning af bakteriehalten vid centrifugeringen borde kunna erhållas genom direkträkning af bakterierna ex. enl. *Skar*. Tyvärr hindrade krigstiden mig att anskaffa den erforderliga apparaturen. Äfven undersökningen af reduktionstiden hos mjölken före och efter centrifugeringen borde gifva upplysning härom, ty för reduktionstidens längd är det ju likgiltigt, om bakterierna förefinnas i klumpar eller som enstaka individ.

Fördelningen af bakterierna emellan skummjölken och grädden samt separatorslammet har äfven undersökts af flera forskare. *Conn*

⁴⁾ Dtsche. Ztschr. f. Tiermed. 1885, Bd. 11 s. 62. Enl. Lafar, Handbuch d. techn. Mykologie. Bd. II, s. 246. 2 uppl.

⁵⁾ Milch-Ztg. 1899. 28. 753. Enl. Lafar, Handbuch d. techn. Mykologie, 2 uppl. Bd. II, s. 247.

⁶⁾ Milchw. Centralbl. 1911. 193—211, enl. centralbl. f. Bakt. II. 32. 248.

fann i grädden mera bakterier än i skummjölken och i slammet mera än i grädden. *Scheurlen* fann, att slammet visserligen var rikt på bakterier, men att största delen af bakterierna gick i grädden och att i skummjölken fanns mindre bakterier. Äfven *Weigmann* fann mera bakterier i grädden. *Popp* och *Becker* funno mera bakterier i grädden än i skummjölken och i slammet mera än i skummjölken men mindre än i grädden; både skummjölken och grädden innehöllo dock mindre bakterier än helmjölken. *Niederstadt* fann, att 75 % af bakterierna gingo i grädden. *Rolet* fann oftast i grädden, ibland i skummjölken mera bakterier. *Gernhardt*⁷⁾ fann i grädden 4—5 ggr så mycket bakterier som i den ursprungliga mjölken; i skummjölken fanns endast hälften så mycket.

Heinemanns och *Class*⁸⁾ arbete om förhållandet emellan gräddens fetthalt och bakteriehalten i mjölk och efter separeringen i grädder har jag tyvärr ej lyckats få del af, ej ens i referat.

Såsom af det anförda framgår äro åsikterna om bakteriernas fördelning i de vid separeringen erhållna produkterna delvis motsägande. De flesta uppgifva dock, att en stor del af mjölkens bakterier öfvergå i grädden. Å Valios laboratorium anställdes därför ånyo försök häröfver, speciellt för att utröna reduktionstidens längd hos de olika genom separeringen erhållna produkterna, hvarvid bakteriehalten äfven räknades.

Vid försökerna separerades 10 l opasteuriserad helmjök med en *Lacta*-separator för handkraft. I och för separeringen uppvärmdes mjölken till 30°. Innan separerandet utfördes hade alla de separator-delar, som kommo i beröring med mjölken, steriliserats i autoklav vid 120°. En infektion genom dessa var utesluten. Luftinfektionen kunde ju ej fullt bortelimineras, men den var dock med säkerhet minimal, ty luften i det rum där separeringen utfördes var mycket bakteriefattig. Strax före separeringen uttogs prof af helmjölken, sterilt i sterila flaskor. Skummjölken och grädden uppsamlades i sterila kärl. Efter separeringen omrördes med steriliserade omrörare och uttogs prof för undersökningen. Helmjölken, skummjölken och grädden uppbevarades hela tiden på samma sätt, och spridningarna utfördes strax ur alla. I och för räknandet af bakterierna spreds i s. k. bakterieräknings-gelatin, användt bl. a. vid de försök *Barthel* och *Orla-Jensen*⁹⁾ anställt öfver reduktasprofvet. Plattorna förvarades vid rumstemperatur och kolonierna räknades efter 7 dygn. Då det vid dessa försök endast gällde en jämförelse emellan bakteriehalten i de olika produkterna ansåg jag det ej nödvändigt att använda äfven andra föreslagna näringssubstrat. Reduktionstiden bestämdes enligt *Barthel* och *Orla-Jensens* föreskrift med

⁷⁾ Enl. *Sommerfeld*, Handbuch d. Milchkunde 1909, s. 627.

⁸⁾ Journ. Americ. Publ. Health Assoc. 1, 1911, s. 209; omnämnes af *Löhnis* i Zeitschrift f. Gärungsphysiologie I. s. 79.

⁹⁾ L. c. sid. 8.

användande af *Blauenfeldt* och *Tvedes* tabletter. Då ju *Barthel*¹⁰⁾ visat, att den syremängd mjölken innehåller, har inflytande på reduktionstiden, så omskakades alla prof kraftigt, så att de voro fullt mättade med syre innan metylenblått tillfogades. Vid försökerna bestämdes fetthalten i helmjölken och i grädden enl. *Gerbers* metod, och i skummjölken enl. *Röse-Gottlieb*. I denna sistnämnda var fetthalten städse ungefär 0,07 %. På grund af fetthaltsbestämningarna uträknades gräddprocenten enl. formeln gräddproc. = $\frac{\text{Mängden helmjök (Helmjölakens fetthalt — Skummjölakens fetthalt)}}{\text{Gräddens fetthalt — Skummjölakens fetthalt}}$, ty en direkt vägning af grädden och skummjölken hade ej gifvit riktigt resultat, då ju vid separeringen af endast 10 l den del, som kvarstannar i separatorn, kännbart inverkar på resultatet. Då man känner gräddprocenten och bakteriehalten i skummjölken och i grädden kan man uträkna huru mycket bakterier, som fanns kvar i den mjölk, som erhållits, om grädden och skummjölken uppsamlats i samma förlag, d. v. s. man kan afgöra, huru själfva centrifugeringen inverkat på bakteriehalten.

Resultatet af undersökningen har sammanställts i tabell 1.

Betraktas till först bakteriehalten, så framgår, att gräddens bakteriehalt i 12 fall varit större, i 16 mindre än i helmjölken och i 2 densamma, som i helmjölken. Skummjölakens bakteriehalt har jämförd med helmjölakens 12 gånger varit större, 15 gånger mindre och 3 gånger densamma. I de fall, då bakteriehalten varit större eller mindre är skillnaden dock ej, om man betraktar den i förhållande till hela bakterie-antalet och om man tager i betraktande de fel, som städse vidläda både själfva platträkningsmetoden och metoden för utspädning af analysmaterialet, synnerligen stora. Isynnerhet vid de analyser, där mjölken var bakteriefattigare hade å plattorna utvuxit endast ett fåtal kolonier och då inverka ju en eller par kolonier mycket på slutresultatet. Dock finnes ju analyser, där i helmjölken funnits 3 mill., i grädden endast 2 mill., eller där helmjölken innehållit 6 mill., grädden 7,5 mill. bakterier.

Såsom redan framhölls, var ibland helmjölken, ibland grädden och ibland skummjölken bakterierikast. Något afgörande emellan de olika åsikterna om bakteriernas fördelning emellan grädden och skummjölken kan alltså ej på grund af denna undersökning ifrågakomma. I hvarje händelse kan dock den slutsatsen dragas, att grädden ej städse är den bakterierikaste och skummjölken den bakteriefattigaste, hvilken sistnämnda åsikt ofta i litteraturen framhålls. De anförda försökerna tyda närmast på att bakterierna fördelas nära nog jämnt emellan skummjölken och grädden, att någon synnerlig förskjutning af bakteriehalten ej sker. Framhållas må

¹⁰⁾ Meddelande från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruks-omsådet, Bakteriologiska laboratoriet N:o 16.

Tabell 1.

| No | Helmjölakens | | Gräddens | | Skummjölakens | | Gräddens fetthalt | Gräddens fetthalt |
|----|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|-------------------|-------------------|
| | reduktionstid | bakteriehalt | reduktionstid | bakteriehalt | reduktionstid | bakteriehalt | | |
| 1 | 5 t. 35 m. | 10 000 | 6 t. 15 m. | 40 000 | 6 t. | 10 000 | 7 | 48,7 |
| 2 | 6 t. | 10 000 | 6 t. 15 m. | m. a. 10 000 | 6 t. 40 m. | 10 000 | 14 | 23,6 |
| 3 | 6 t. 55 m. | 20 000 | 8 t. 35 m. | 20 000 | 8 t. 45 m. | 60 000 | 6 | 58,7 |
| 4 | 4 t. 55 m. | 40 000 | 5 t. 35 m. | 30 000 | 5 t. 35 m. | 30 000 | 9 | 46,7 |
| 5 | 7 t. 15 m. | 50 000 | 6 t. 45 m. | 60 000 | 7 t. 35 m. | 70 000 | 7 | 45,3 |
| 6 | 6 t. 55 m. | 100 000 | 8 t. 55 m. | 20 000 | 6 t. 55 m. | 100 000 | 7 | 60,6 |
| 7 | över 7 t. | 100 000 | över 7 t. | 90 000 | över 7 t. | 70 000 | 13 | 39,5 |
| 8 | 5 t. 30 m. | 110 000 | 7 t. | 260 000 | 7 t. 30 m. | 130 000 | 10 | 30,7 |
| 9 | 8 t. 20 m. | 110 000 | över 9 t. | 50 000 | 8 t. 20 m. | 120 000 | 14 | 28,7 |
| 10 | 5 t. 50 m. | 120 000 | 6 t. 20 m. | 100 000 | 7 t. | 130 000 | 16 | 20,3 |
| 11 | 6 t. | 130 000 | 6 t. 20 m. | 100 000 | 7 t. 10 m. | 80 000 | 21 | 17,2 |
| 12 | över 10 t. | 150 000 | över 10 t. | 50 000 | över 10 t. | 90 000 | 14 | 37,8 |
| 13 | 5 t. 10 m. | 200 000 | 5 t. 25 m. | 130 000 | 6 t. 25 m. | 320 000 | 10 | 34,3 |
| 14 | 4 t. 20 m. | 240 000 | 4 t. 50 m. | 330 000 | 7 t. 30 m. | 200 000 | 19 | 19,5 |
| 15 | 6 t. 25 m. | 435 000 | 5 t. | 375 000 | 7 t. 50 m. | 520 000 | 23 | 13,7 |
| 16 | 4 t. 40 m. | 590 000 | 5 t. | 530 000 | 5 t. 50 m. | 540 000 | 21 | 17,2 |
| 17 | 3 t. 30 m. | 686 400 | 3 t. 30 m. | 844 800 | 5 t. | 950 400 | 11 | 33,0 |
| 18 | 2 t. 15 m. | 1 036 000 | 2 t. 20 m. | 1 283 000 | 3 t. | 1 219 000 | 20 | 18,7 |
| 19 | 1 t. 30 m. | 1 923 000 | 3 t. 20 m. | 2 449 000 | 2 t. 20 m. | 2 184 000 | 17 | 22,4 |
| 20 | 1 t. 40 m. | 1 950 000 | 1 t. 30 m. | 3 100 000 | 3 t. 30 m. | 1 185 000 | 13 | 19,1 |
| 21 | 2 t. 35 m. | 1 954 000 | 3 t. 45 m. | 2 059 000 | 6 t. 30 m. | 1 109 000 | 15 | 21,5 |
| 22 | 3 t. | 2 034 000 | 3 t. | 1 854 000 | 5 t. 25 m. | 1 660 000 | 20 | 19,8 |
| 23 | 2 t. 15 m. | 2 270 000 | 2 t. 40 m. | 1 954 000 | 6 t. | 1 267 000 | 14 | 23,9 |
| 24 | 2 t. 20 m. | 2 900 000 | 3 t. 5 m. | 1 900 000 | 3 t. 45 m. | 2 400 000 | 12 | 39,2 |
| 25 | 45 m. | 6 000 000 | 1 t. 5 m. | 7 500 000 | 2 t. 45 m. | 6 300 000 | 15 | 23,4 |
| 26 | 60 m. | 6 494 000 | 45 m. | 6 019 000 | 2 t. 10 m. | 3 379 000 | 8 | 39,9 |
| 27 | 2 t. | 6 498 000 | 2 t. 50 m. | 6 395 000 | 2 t. 20 m. | 5 924 000 | 21 | 12,9 |
| 28 | 45 m. | 7 234 000 | 45 m. | 6 811 000 | 2 t. 30 m. | 5 333 000 | 9 | 36,8 |
| 29 | 29 m. | 19 468 000 | 23 m. | 20 920 000 | 1 t. 30 m. | 9 127 000 | 18 | 17,8 |
| 30 | 35 m. | 21 648 000 | 25 m. | 26 928 000 | 1 t. 50 m. | 23 760 000 | 13 | 28,1 |

ännu, att detta förhållande synbarligen är oberoende af gräddprocenten, ty, såväl vid hög som vid låg gräddprocent, är ibland skummjölken, ibland grädden bakterierikare.

Hvad sedan reduktionstiden vidkommer, så var gräddens reduktionstid i 20 fall längre, i 6 fall kortare än helmjölakens. I 4 fall var den lika lång som helmjölakens. Skummjölakens reduktionstid var i 26 fall längre än helmjölakens, i 4 fall var den lika lång. Hvad skillnaden emellan helmjölakens och gräddens reduktionstid vidkommer, så är den i de flesta fall ej stor. I hvarje fall förefinnes det dock hos grädden en något längre reduktionstid och man vore ju benägen att antaga, att detta skulle bero därpå, att i grädden funnits mindre bakterier. Detta motsäges dock af de resultat, som erhållits vid räknandet af bakterierna och dessutom ligger en annan förklaring nära till hands. Såsom redan nämndes har Barthel på-

visat den stora roll syret spelar vid affärgningen af metylenblått. Han har påvisat, att reduktionen sker så, att bakterierna förtära det i mjölken lösta syret, hvarefter metylenblått affärgas på grund af mjölakens egenreduktion och kanske äfven till en del på grund af de reducerande ämnen bakterierna alstra. I grädden, sådan den flyter ut ur separatorn, finnes rikligt luftblåsor och om reduktionsprovet utföres direkt med en dylik grädde är det troligt, att, då det ju tager någon tid innan dessa luftblåsor hinna afgå, bakterierna i grädden komma att hafva något mera syre att förtära än hvad förhållandet är i mjölken. Den hastighet, med hvilken luftblåsorna försvinna, beror, utom af fetthalten, utan tvifvel äfven på den större eller mindre viskositet den mjölk hade, ur hvilken grädden erhöles. Den grädde, som hämtas till mejeriet, eller som försäljes, innehåller betydligt mindre luftblåsor än den nyss separerade. Hvad åter det sakförhållande, att skummjölken affärgas ofta nog långsammare än både helmjölken och grädden, vidkommer, så kan ju detta ej tillskrivas luftblåsorna, ty dessa försvinna ju dock rätt snabbt, isynnerhet vid försökstemperaturen, som ju är 38—40°. Fastmer ville jag förklara saken så, att hos helmjölken fetten, då det stiger till ytan och bildar ett gräddlager, åtminstone till en del utestänger luftens syre, då däremot hos skummjölken, där intet gräddskikt finnes, syret lättare intränger och absorberas för att sedan förtäras af bakterierna, hvarför reduktionstiden förlänges, ty mjölken affärgas först då, när det finnes så mycket bakterier, att de hinna förtära mera syre än hvad skummjölken hinner absorbera.

Hvad den tidigare uttalade förmodan, att eventuellt de reducerande ämnena i större mängd skulle öfvergå i grädden eller stanna i skummjölken, angår, så styrkes denna förmodan ej af de i tabell I anförda resultaten.

Barthel och Orla-Jensen indela mjölken på grund af dess reduktionstid i 4 klasser, nämligen: kl. I, reduktionstiden öfver 5½ t., bakteriehalten i regel mindre än ½ mill. pr cm³; kl. II reduktionstid 2—5½ t., bakteriehalten ½—4 mill.; kl. III reduktionstid 20 min.—2 t., bakteriehalten 4—20 mill.; och kl. IV reduktionstid högst 20 min. bakteriehalten öfver 20 mill. Det är denna klassindelning, som vanligen användes. För att grädden skall kunna bedömas enligt samma normer som mjölken, bör vid separerandet af mjölken erhållas en grädde, som på grund af sin reduktionstid kommer att hänföras till samma klass som helmjölken. Granskas tabell I i detta hänseende, så finner man, att mjölken och grädden i de flesta fall verkligen komma att hänföras till samma klass. Af de undersökta 30 profven komma 27 gräddprof i samma klass som motsvarande helmjölksprof, två prof komma i närmast högre klass och ett prof i närmast lägre. I intet fall fanns större afvikelser. Det är gifvet, att enstaka undantag städse finnas, men då undantagen äro så få som ofvan, så är man på grund af detta resultat berättigad att draga den slutsatsen, att vid undersökningen af hel-

mjolk och grädde med tillhjälp af reduktasprofvet samma grund för indelningen i kvalitetsklasser kan tillämpas. Det berättigade i denna slutsats framgår äfven däraf, att om man på grund af profvens bakteriehalt grupperar dem i de af *Barthel* och *Orla-Jensen* angifna klasserna, alla gräddprof, utom ett, komma i samma klass som motsvarande helmjölksprof.

Hvad öfverensstämmelsen emellan hel- och skummjölken vidkommer, så finner man, att af 30 prof 19 komma i samma kvalitetsklass och 11 i närmast högre klass. I intet fall kom något prof i närmast lägre klass. Grupperas skummjölksprofven i kvalitetsklasserna på grund af bakteriehalten komma 28 prof i samma klass som helmjölksprofven, 2 i annan klass.

Såsom redan framhölls, kan man, på grund af de i tabell 1 angifna data, uträkna, hvilket inflytande centrifugeringen enbart haft på mjölkens bakteriehalt. De på så sätt uträknade värdena finnas angifna i tabell 2.

Tabell 2.

| No | Före separeringen | | Efter separeringen | | Ökning + minskning - af bakterie- halten |
|----|-------------------|--------------|------------------------|-----------------------|---|
| | reduktionstid | bakteriehalt | beräknad reduktionstid | beräknad bakteriehalt | |
| 1 | 5 t. 35 m. | 10 000 | 6 t. | 12 000 | + |
| 2 | 6 t. | 10 000 | 6 t. 35 m. | 10 000 | ++ |
| 3 | 6 t. 55 m. | 20 000 | 8 t. 45 m. | 58 000 | + |
| 4 | 4 t. 55 m. | 40 000 | 5 t. 35 m. | 30 000 | - |
| 5 | 7 t. 15 m. | 50 000 | 7 t. 30 m. | 69 000 | + |
| 6 | 6 t. 55 m. | 100 000 | 7 t. 5 m. | 107 000 | + |
| 7 | öfver 7 t. | 100 000 | öfver 7 t. | 73 000 | - |
| 8 | 5 t. 30 m. | 110 000 | 7 t. 25 m. | 143 000 | + |
| 9 | 8 t. 20 m. | 110 000 | öfver 8 t. 20 m. | 110 000 | ++ |
| 10 | 5 t. 50 m. | 120 000 | 6 t. 55 m. | 125 000 | + |
| 11 | 6 t. | 130 000 | 6 t. 50 m. | 84 000 | - |
| 12 | öfver 10 t. | 150 000 | öfver 10 t. | 84 000 | - |
| 13 | 5 t. 10 m. | 200 000 | 6 t. 20 m. | 301 000 | + |
| 14 | 4 t. 20 m. | 240 000 | 7 t. | 225 000 | - |
| 15 | 6 t. 25 m. | 435 000 | 7 t. 10 m. | 487 000 | + |
| 16 | 4 t. 40 m. | 590 000 | 5 t. 40 m. | 538 000 | - |
| 17 | 3 t. 30 m. | 686 400 | 4 t. 50 m. | 939 000 | + |
| 18 | 2 t. 15 m. | 1 036 000 | 2 t. 50 m. | 1 232 000 | ++ |
| 19 | 1 t. 30 m. | 1 923 000 | 2 t. 30 m. | 2 229 000 | + |
| 20 | 1 t. 40 m. | 1 950 000 | 3 t. 15 m. | 1 434 000 | - |
| 21 | 2 t. 35 m. | 1 954 000 | 5 t. 30 m. | 1 252 000 | - |
| 22 | 3 t. | 2 034 000 | 4 t. 55 m. | 1 699 000 | - |
| 23 | 2 t. 15 m. | 2 270 000 | 5 t. 40 m. | 1 363 000 | - |
| 24 | 2 t. 20 m. | 2 900 000 | 3 t. 40 m. | 2 330 000 | - |
| 25 | 45 m. | 6 000 000 | 2 t. 30 m. | 6 480 000 | + |
| 26 | 60 m. | 6 494 000 | 2 t. 5 m. | 3 590 000 | - |
| 27 | 2 t. | 6 498 000 | 2 t. 26 m. | 6 023 000 | - |
| 28 | 45 m. | 7 234 000 | 2 t. 20 m. | 5 466 000 | - |
| 29 | 29 m. | 19 468 000 | 1 t. 20 m. | 11 260 000 | - |
| 30 | 35 m. | 21 648 000 | 1 t. 40 m. | 24 172 000 | + |

Naturligtvis äro de i tabellen angifna värdena ej absolut säkra, ty mot sättet att beräkna reduktionstiden och bakteriehalten kan ju invändningar göras. I hvarje fall har ju tabellen dock ett visst intresse. Bakteriehalten var efter centrifugeringen mindre i 15 fall, större i 13 och lika stor i 2 fall. Uttryckes skillnaden i procent af det ursprungliga bakterieantalet, så fås ju i flera fall rätt stora tal, men betraktas totala bakteriehalten och tages hänsyn till de oundvikliga felkällorna, så är man benägen att af försökerna draga den slutsatsen, att centrifugeringen knappast förändrat mjölkens bakteriehalt. Hvad reduktionstiden vidkommer, så har den i 28 fall varit längre efter centrifugeringen än före densamma, i 2 fall var den lika lång, detta sistnämnda beroende på att reduktionstiden varit så lång, att tiden för affärgningen ej kunnat iakttagas. Att reduktionstiden efter centrifugeringen är längre beror på att skummjölakens reduktionstid i allmänhet är längre, för hvilket en antaglig förklaring ofvan gifvits.

Såsom bekant förvaras grädden efter separeringen en eller par dagar innan leverantörerna hämta den till mejeriet, ty då flera leverantörer hafva rätt lång väg att transportera grädden, samla de vanligen en större mängd innan de begifva sig att forsla den till mejeriet. Det var därför af intresse att utröna, huru bakteriehalten och reduktionstiden i helmjölken och i ur den erhållen grädde och skummjolk förändras vid uppbevaring under likadana förhållanden. Före och efter separeringen uttogs därför prof (ungef. 200 cm³) i sterila flaskor, hvilka sedan förvarades 24 t., ibland 48 t. Resultatet af undersökningen framgår ur tabell 3.

Det är gifvet, att om också bakteriehalten i helmjölken, skummjölken och grädden ursprungligen varit densamma, den ej efter 24 resp. 48 t. uppbevaring kommer att vara precis densamma i dessa tre produkter. Ty det kan ju hända, att alla prof ej lika snabbt afkyldes, att i det ena profvet varit mera luftblåsor än i det andra o. s. v., allt faktorer, som inverka på bakteriernas förökning. Af tabellen framgår dock, att bakteriehalten städse var af samma storleksordning och detta bekräftar ju ytterligare den slutsatsen, som drogs af de tidigare försöken, nämligen att bakterierna fördela sig jämnt emellan grädden och skummjölken. I 19 fall var bakteriehalten i skummjölken lägre än i helmjölken, i 10 fall var den högre. I grädden var bakteriehalten 23 gånger lägre och 5 gånger högre än i helmjölken, 1 gång var den lika hög. Reduktionstiden hos grädden var 11 gånger densamma som hos helmjölken, 13 gånger var den längre och 5 gånger kortare. Hos skummjölken var däremot reduktionstiden 22 gånger längre än hos helmjölken och 7 gånger lika lång, kortare var den aldrig. Af gräddprofven kommo 27 i samma klass som helmjölken, 2 prof hade längre reduktionstid och kommo de i närmast högre klass. Af skummjölksprofven:

Tabell 3.

| N:o | Helmjölken | | Grädden | | Skum mjölken | | Uppbevarad |
|-----|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|--------------|
| | reduk-tionstid | bakteriehalt | reduk-tionstid | bakteriehalt | reduk-tionstid | bakteriehalt | |
| 1 | t. m. | | t. m. | | t. m. | | |
| 1 | — 15 | 23 760 000 | — 15 | 23 760 000 | — 15 | 21 120 000 | 24 t. 11° |
| 2 | 4 5 | 470 000 | 5 5 | 110 000 | 6 35 | 120 000 | 24 t. 6—7° |
| 3 | 1 50 | 4 752 000 | 1 50 | 3 748 800 | 1 50 | 7 234 000 | 24 t. 11° |
| 4 | 2 20 | 7 920 000 | 2 55 | 5 808 000 | 4 — | 11 088 000 | 48 t. 6° |
| 5 | 1 — | 11 088 000 | 1 15 | 9 504 000 | 2 10 | 8 976 000 | 24 t. 12—13° |
| 6 | — | — | — | — | 3 35 | 5 438 400 | 24 t. 9° |
| 7 | 4 30 | 5 700 000 | 10 — | 1 000 000 | 10 — | 3 800 000 | 24 t. 10° |
| 8 | 4 20 | 2 650 000 | 6 45 | 1 373 000 | 6 50 | 1 372 800 | 24 t. 5° |
| 9 | — 30 | 38 056 000 | — 30 | 21 120 000 | — 30 | 19 536 000 | 48 t. 10° |
| 10 | 4 50 | 720 000 | 5 10 | 200 000 | 6 15 | 770 000 | 24 t. 3° |
| 11 | 7 30 | 240 000 | 7 30 | 100 000 | 7 35 | 130 000 | 24 t. 3° |
| 12 | 7 20 | 79 000 | över 9 t. | 32 000 | 8 20 | 81 000 | 24 t. 10° |
| 13 | — 40 | 36 432 000 | — 35 | 35 376 000 | 1 50 | 36 960 000 | 48 t. 7° |
| 14 | 2 — | 8 659 200 | 2 — | 3 748 800 | 5 25 | 4 963 200 | 48 t. 5—6° |
| 15 | 4 15 | 2 400 000 | 3 50 | 2 428 800 | 5 20 | 2 376 000 | 24 t. 2—3° |
| 16 | 2 25 | 7 900 000 | 2 15 | 3 000 000 | 5 25 | 5 400 000 | 24 t. 2° |
| 17 | — 20 | 30 945 000 | — 30 | 16 977 000 | — 20 | 32 639 000 | 48 t. 5° |
| 18 | — 30 | 8 839 500 | — 21 | 6 169 800 | — 35 | 10 685 000 | 24 t. 7° |
| 19 | — 16 | 15 840 000 | — 16 | 24 288 000 | — 17 | 20 064 000 | 24 t. 8° |
| 20 | — 15 | 90 288 000 | — 15 | 80 784 000 | — 15 | 68 640 000 | 24 t. 11° |
| 21 | 1 5 | 17 500 000 | 1 55 | 6 800 000 | 5 10 | 3 400 000 | 24 t. 5° |
| 22 | 2 50 | 3 168 000 | 2 60 | 2 956 800 | 3 35 | 2 428 800 | 24 t. frusen |
| 23 | — 50 | 21 500 000 | — 55 | 16 368 000 | 2 40 | 15 840 000 | 24 t. 6° |
| 24 | — 5 | 68 640 000 | — 5 | 23 700 000 | — 5 | 63 360 000 | 24 t. 6° |
| 25 | — 17 | 44 352 000 | — 18 | 46 992 000 | — 18 | 47 520 000 | 24 t. 10° |
| 26 | — 0 | 105 000 000 | — 0 | 215 152 000 | — 0 | 229 390 000 | 24 t. 10° |
| 27 | — 0 | 55 400 000 | — 0 | 52 272 000 | — 0 | 47 520 000 | 24 t. 13—14° |
| 28 | — 5 | 112 464 000 | — 5 | 105 072 000 | — 15 | 111 408 000 | 24 t. 9° |
| 29 | — 30 | 118 272 000 | — 23 | 97 680 000 | 1 50 | 85 536 000 | 24 t. 9° |
| 30 | — 10 | 74 976 000 | — 15 | 60 720 000 | — 25 | 46 464 000 | 24 t. 12° |

åter kommo 20 i samma klass, 9 i högre klass än helmjölken. I allmänhet synes äfven vid dessa försök reduktionstiden för skum mjölken vara längre än för helmjölken äfven i de fall då bakteriehalten varit högre, hvilket ytterligare styrker antagandet, att det är luftens syre, som förlänger reduktionstiden.

Af ofvan anförda undersökning framgår, att:

Gräddens kvalitet kan medels reduktionsprovet bedömas enligt samma grunder som helmjölken. Detta gäller såväl för direkt från separatorn erhållen som för 1 eller 2 dygn förvarad grädde.

Skum mjölkens reduktionstid är ofta något längre än helmjölken eller gräddens, beroende antagligen därpå, att syret har friare tillträde, då något gräddskikt ej bildas å ytan.

De anförda försöken gifva ej stöd för påståendet att grädden vid separerandet af mjölken blir bakterierikast och skum mjölken

bakteriefattigast. Fastmer synes bakterierna fördelas någorlunda jämnt såväl i skum mjölken som i grädden. Något tydligt i en riktning gående inflytande af själfva centrifugeringen på bakteriehalten kunde ej konstateras.

Helsingfors i april 1917.

Fettbestämning i mjölk enligt Thomés metod.

Meddelande från Andelssmöreexportaffären Valios m. b. t. laboratorium.
N:o 3.

Af A. E. Sandelin.

FÖRANLEDD af svårigheten att under nuvarande förhållanden i Sverige erhålla för fettbestämningarna enligt *Röse-Gottlieb* erforderlig petroleter, har Thomé¹⁾ undersökt, under hvilka betingelser petroletern kunde undvaras. Han fann, att om man arbetar enligt *Röse-Gottlieb*-metoden och som vanligt först tillfogar 25 cm³ eter samt sedan profvet omskakats, istället för petroletern, ytterligare tillfogar 25 cm³ eter, så erhåller man värden, hvilka öfverensstämna med de värden, som erhållas vid användning af petroleter. Om hela etermängden på en gång tillfogas, erhålles för låga värden, hvilket sakförhållande *Thomé*, stödjande sig på *Weibulls* undersökningar om hvilken koncentration den vid dessa analyser använda alkoholen bör hafva, förklarar bero därpå, att etern löser alkohol ur mjölkskiktet, hvaraf följer, att alkoholens minimikoncentration underskrides, hvilket åter förorsakar, att extraktionen ej blir fullständig, utan en del af fettets kvarstannar i mjölkskiktet.

Enligt *Thomé* utföres fettbestämningen i mjölk alltså på följande sätt: 10 cm³ mjölk inmätes i *Gottlieb*-röret, härpå tillfogas 1 cm³ 10-procentig ammoniak och 10 cm³ 95-procentig alkohol. Efter hvarje tillsats omskakas. Ur denna blandning löses fettets genom utskakning med 25 cm³ eter, hvarvid allt fettets löses. Sedan tillfogas ytterligare samma kvantitet eter. Denna senare portion eter utfaller de socker och ägghviteämnen, hvilka löst sig i den vatten- och alkoholhaltiga första eterportionen. Sedan skiktet fullständigt skildt sig, afsifoneras en del af skiktet, etern afdunstas, återstoden torkas och väges, samt ur resultatet uträknas hela fettmängden. *Thomé* har, synbarligen till följd af en kännbar petroleterbrist, utfört endast ett fåtal analyser. Då vi antagligen snart stå inför en likadan petroleterbrist, som i Sverige, har jag, för att ej eventuellt måsta upphöra med analyserna af mjölk, anställt jämförande försök emellan *Röse-Gottliebs* och *Thomé*s metod.

¹⁾ Svensk Kemisk Tidskrift 1917, häft. 4.

Resultatet framgår ur följande tabell:

| N:o | Enl. Röse-Gottlieb % | Enl. Thomé % | Differens % | N:o | Enl. Röse-Gottlieb % | Enl. Thomé % | Differens % |
|-----|-------------------------|-----------------|----------------|-----|-------------------------|-----------------|----------------|
| 1 | 4,28 | 4,30 | 0,02 | 12 | 0,10 | 0,10 | — |
| 2 | 3,93 | 3,94 | 0,01 | 13 | 0,09 | 0,09 | — |
| 3 | 3,34 | 3,34 | — | 14 | 0,09 | 0,09 | — |
| 4 | 4,47 | 4,48 | 0,01 | 15 | 0,12 | 0,14 | 0,02 |
| 5 | 3,88 | 3,86 | 0,02 | 16 | 0,07 | 0,08 | 0,01 |
| 6 | 4,73 | 4,70 | 0,03 | 17 | 0,38 | 0,37 | 0,01 |
| 7 | 3,44 | 3,44 | — | 18 | 0,20 | 0,20 | — |
| 8 | 3,00 | 2,97 | 0,03 | 19 | 0,18 | 0,18 | — |
| 9 | 3,78 | 3,78 | — | 20 | 0,22 | 0,22 | — |
| 10 | 3,90 | 3,92 | 0,02 | 21 | 0,20 | 0,20 | — |
| 11 | 1,07 | 1,05 | 0,02 | | | | |

Af dessa prof voro 1—10 helmjölk, 11 var kärnmjök, 14 och 15 var steril skummjök, 16—21 voro starkt sura skummjölksprof, sådana de ofta inkomma till undersökning.

Såsom af tabellen framgår, visa de enligt dessa båda metoder erhållna värdena rätt god öfverensstämmelse sinsemellan. Vid helmjölksanalyserna är differensen högst 0,03 %. Skummjölksanalyserna stämma äfven väl, utom analys 15, där differensen är 0,02 %. Ibland ger den ena, ibland den andra metoden litet högre värden. Ungefär lika stora differenser kan man iakttaga vid kontrollanalyser utförda enl. *Röse-Gottlieb*-metoden. Att döma af de anförda analysresultaten, *ger alltså Thomés metod lika noggranna värden, som Röse-Gottliebs.*

Vid afdestillerandet af etern från fettlösningen kvarblir i destillationskolven, jämte fett, en vatten-alkoholblandning, ur hvilken vattnet dock, på grund af alkoholhalten, förflyktigas rätt snabbt vid ungefär 100°, så att någon afsevärd oxidation af fett, torde ej ske vid intorkningen. I hvarje fall går dock torkningen, såsom *Thome* äfven framhåller, litet långsammare än vid användandet af petroleter. Skulle det någon gång hända, att vattnet afginge mycket långsamt, kan man lätt påskynda torkningen genom att tillfoga litet sprit och sedan torka till konstant vikt. Vid analyserandet af starkt sura mjölkprof händer det, att allt kaseinet ej hålles löst i mjölkskiktet sedan den andra eterportionen tillfogats, utan en del utfaller och afsätter sig ibland å rörets botten, ibland vid gränsskiktet. I det senare fallet har jag genom tillsats af 4—5 cm³ vatten bringat fällningen i lösning.

En rätt stor fördel hos *Thomés* metod är, att den eter, som afdestillerats, kan, sedan den genom tvättning befriats från öfverdestillerad alkohol, användas ånyo. Såsom bekant, kan man ej använda eterpetroleter-blandningen ånyo; på sin höjd kan man använda den vid ex. gräddanalyserna för andra och tredje utskakningen.

Helsingfors i juni 1917.

KANSALLIS-OSAKE- PANKKI

Täydellinen pankkiliike.
Konttoreja 69 paikkakunnalla
ympäri Suomea.

Kemikalier, Färger, Fernissa,
Syror, Soda, cal. caust.
från lager.

D. Winter & Co O.-Y.,
EPILÄ.

Renlunds Bergslaboratorium

Upprätthålles af
K. H. RENLUNDS STIFTELSE
FÖR FINLANDS PRAKTISKT-GEOLOGISKA
UNDERSÖKNING

Utför analyser, laboratorie- och
fältundersökningar af malmer
och mineraler samt nyttiga
berg- och jordarter

Helsingfors, Fabiansgatan 27
Tel. 62 10

Finska Kemistsamfundets
tidskrift är lämpligaste
annonsorgan för kemiska
produkter.

PAPPERSKONTORET

I TAMMERFORS

försäljer

Aktiebolaget Walkiakoskis,

Nokia Aktiebolags och

J. C. Frenckell & Son Aktiebolags

* pappersbruks tillverkningar *

DAHLBERGS PAPPERSHANDEL

Alexandersgatan 48. Telef. 32 83 & 28 75.

N. Esplanadgatan 25. „ 7 82.

Skillnaden 4. „ 22 33.

Skillnadsgatan 9. „ 38 64.

VATTENLÖSLIGA OLJOR

(Sulforiciner)

af alla slag samt för alla tekniska ändamål framställas i landet endast af

FINSKA OLJEFABRIKEN

E. Grönblom O.-Y.

Å B O

Tel. 19 00 & 11 30.

VETEENLIUKENEVIA ÖLJYJÄ

(Sulforisinaatteja)

kaikenlaisia sekä kaikkiin teknillisiin tarpeisiin valmistaa maasamme ainoastaan

SUOMEN ÖLJYTEHDAS

E. Grönblom O.-Y.

TURKU

Puhelimet 19 00 ja 11 30.

KYMMENE AKTIEBOLAG

tillverkar ärligen

cirka 63 000 000 kilogram

SKRIF.....
POST.....
TRYCK.....
KUVERT...
ALBUM...
PERGAMIN-
TAPET.....
OMSLAGS -

PAPPER

från
finaste
till
ordinär
kvalitet.

Postadress:

Kuusankoski.

Telegrafadress:

Kymmenebolag, Kymmenebruk.

ENSAM AGENT för hela Finland:

VICTOR HOVING, HELSINGFORS.