

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XXX (V) årg.

1921 * N:o 1

XXX (V) vuosik.

INNEHÅLL:

Sjömalmshåvningen i Finland. —
Studier i omvänd pinakolinomlagring.
— Om vattenångdestillationen.

SISÄLLYS:

Järvimalmin nosto Suomessa. — Pi-
nakolinitoisiintumista koskevia tutki-
muksia. — Vesihöyrytislauksesta.

Sjömalmshåvningen i Finland.

Anteckningar av *Henrik Ramsay*.

Tillgodogörandet av sjömalmera, som ända från hedenhös allt intill våra dagar varit av betydelse för täckandet av Finlands befolknings behov av järn, synes numera tillhöra historien. Några siffror belysande håvningen av sjömalm och användningen av denna malm inom den finska järnindustrin kunna måhända göra anspråk på intresse såsom bidrag till den inhemska teknikens annaler.

Sjömalm förekommer uti insjöar på djup om 1 till 5 meter, sällan på djup överstigande 10 meter. Närmast stränderna och på djup under 1 metern har man icke iakttagit förekomst av malmen och det är sålunda inom ett begränsat avsnitt av sjöbottnen denna naturskatt kan vinnas. Malmen uppträder i regelbundet formade stycken, vars diameter vanligen utgör 2—8 mm, och alltefter det yttre utseendet har den belagts med särskilda namn, såsom bön-, ärt-, penningmalm m. fl.

Järnhalten i lufttorrt malm utgör i regeln 38—42 % och stiger stundom till 47 % och därutöver.

På denna halt baserade sig forntidens framställning av järn och de första historiska källorna angiva att allmogen över snart sagt hela landet „i små konstlösa hyttor, uppförda av gråsten i någon sandbacke“ ur sjömalmen vann sitt harkjärn

i ett utbyte om 10 till 20 %¹⁾. Ännu så sent som 1893 smältes harkjärn ur sjömalms i en sådan primitiv hytta uti Kiminki i Saarijärvi, säkerligen den enda anläggning av denna art, som då fanns kvar i Europa²⁾. Emellertid var det redan tidigt som järnbruken i södra delen av landet, grundade under senare hälften av 1600-talet och i främsta rummet förarbetande svensk malm, kunde tillfredsställa allmogens behov av järn billigare och bekvämare än vad den egna smältningen det gjorde och av den kände bärgherren Rinmans skildring²⁾ från en resa i Finland 1792 framgår det att tillgodogörandet av sjömalmen var stätt i tillbakagång. Sålunda fann Rinman t. ex. att i Tavastland de rikare malmlagren för 60 à 70 år sedan blivit förbrukade och att allmogen, oaktat hans uppmaningar att återupptaga deras till största delen nedlagda blåstringar, icke mera visade någon lust därtill under hänvisande till att jordbruket upptog all deras tid samt att de numera för skäligt pris kunde erhålla sitt husbehovsjärn från järnbruken". Stigande kultur, stegrad intensitet i näringslivet och förbättrade kommunikationer hade sålunda redan på sjuttonhundratalet drivit sjömalmsfångsten bort från de centrala bygderna och tillvaratagandet av denna naturskatt hade förmodligen, som fallet varit i andra länder och även i Sverige, snabbt minskats till sitt omfång, om icke de förändrade politiska förhållandena efter 1809 möjliggjort en ny uppblomstring. Och nu var det industrin, som tog hand om sjömalmen. Medan järnbruken i den södra delen av landet hade att kämpa med betydande svårigheter genom att råvaran icke längre så lätt kunde hemtas från det forna moderlandet, uppstodo småningom i landets östliga trakter en räckta verk, som riktade sig på export till Ryssland. Dessa bruk voro: i Ladogatrakten: Wärtsilä grundat 1858 och Möhkö 1847, i Pielisjärvitrakten: Kuokkaskoski 1876 och Pankakoski 1830, i Saimaområdet: Oravi 1869, Huutokoski 1858, Haapakoski 1842, samt det gamla Strömsdal från 1540 och de nordligaste, Salahmi och Jyrkkä, från slutet av 1700- och början av 1800-talet, och Karttula. För dessa masugnars räkning vidtog en rätt omfattande hävning av sjömalms. Siffror över den årliga

¹⁾ Tekla Hultin: Historiska upplysningar om bergshandlingen i Finland under svenska tiden 1896 sid. 2 o. f.

²⁾ Hultin sid. 8.

fångsten föreligga från 1860 och exakta siffror fr. o. m. 1880. Det är dessa siffror, jag sammanställt enligt industristatistikens årliga uppgifter¹⁾ för treårs perioder efter 1880.

År.		Antal sjöar.	Upptaget i ton.
1860/69	i medeltal per år	—	38 000
1870/79	" " " "	—	51 500
1880/82	" " " "	—	34 848
1883/85	" " " "	c:a 100	35 607
1886/88	" " " "	c:a 110	30 990
1889/91	" " " "	c:a 175	53 671
1892/94	" " " "	c:a 170	60 409
1895/97	" " " "	c:a 150	66 761
1898/1900	" " " "	c:a 180	51 237
1901/03	" " " "	c:a 120	42 999
1904/06	" " " "	c:a 80	36 656
1907	" " " "	66	33 107
1908	" " " "	36	9 393
1909/11	" " " "	—	0 000
1912/14	" " " "	2	3 861

En jämförelse med Sverige, låter de finska siffrornas betydelse klart framstå. Sjömalmsfångsten utgjorde där: 1860/69: 12 400 ton, 1870/79: 8 900 ton, varefter den praktiskt taget upphörde och röra sig siffrorna efter 1880 omkring 1 000 ton.

Det övervägande antalet av de för målfångsten utnyttjade sjöarna låg i Kuopio och Wiborgs län, endast tidtals hävades under den här behandlade perioden malm i Pyhäjärvi socken i Nyland och i Loppis socken i Tavastland. En ringa del malm härrörde sig från myrar och mossar, enligt Solitanders uppgifter steg denna del aldrig över 0.75 % av det hela.

Tackjärnsutbytet steg i regeln till c:a 36 % av malmen, den högsta siffra jag funnit är för 1907 med 37.8 %.

För den inhemska produktionen av tackjärn betraktad som helhet spelade tillgången på den naturliga råvaran, sjömalms, en icke ringa roll. Nedanstående tabell utvisar, att det ur detta

¹⁾ Industristatistik. 1884—1901, uppgifterna rörande bergshandtering redigerade av C. P. Solitander.

råmaterial vunna tackjärnet bildade huvudparten av vårt lands alstring av tackjärn.

Treårs period.	Sjömalmstäckjärn i % av Finlands totalproduktion.
Åren 1886/88	ca 55
" 1889/91	ca 70
" 1892/94	ca 70
" 1895/97	ca 67
" 1898/1900	ca 67
" 1901/03	ca 55
" 1904/06	ca 55
År 1907	ca 52
" 1908	52
" 1909	25

Den här behandlade tidsperioden 1860—1914 omfattar den sista stegringen av malmhåvningen samt dess slutliga avtynande. Den först lämnade siffersammanställningen visar relativt jämna produktionsbelopp intill 1890-talets första år, därefter en stark ökning med högsta siffran för perioden 1895/97, en siffra som är mer än dubbelt större än siffran för t. ex. 1888/88. Från 1897 faller produktionen åter och når den tidigare nivån vidpass 1904, varefter den 1908 hastigt går ned till en obetydlighet.¹⁾

Orsakerna till denna utveckling äro lätt funna: stegringen i medlet av 1890-talet beror på förbättrade avsättningsförhållanden och den hastiga nedgången på inbrottet av en ny tid, varunder nya industrigrenar uppspirade. Bruken i Östra Finland räknade främst med att försälja sina alster till Ryssland och då införseltullarna till detta land år 1896 dels avskaffades, som för tackjärn, dels sänktes — för stångjärn — för vissa limiterade kvantiteter, vållade dessa förändringar i tullförhållandena en ökad livaktighet för järnproduktionen i de mot Ryssland gränsande landsdelarna. Tulllättnaderna voro emotsedda redan några år förrän de trädde i kraft och industristyrelsens berättelser omnämna att redan 1894 en ökning i malmhåvningen förmärktes, den „drevs i förskott för kommande tid“. Maximalproduktionen sammanfaller därför helt naturligt med tiden för införandet av tullfrihet för det finska tackjärnet.

¹⁾ Under krigsåren torde sjömalm hävats i begränsade kvantiteter, men har denna hävning upphört omedelbart efter krigets avslutning.

Men vid samma tid uppträdde en faktor av helt annan art, som snart vållade malmhåvningens upphörande. Den karelska banan öppnades för trafik under åren 1892—1894 och de förbättrade kommunikationerna förde med sig ökad livaktighet och företagsamhet på det industriella området och deras verkningar framträdde år efter år tydligare. Träförädlingen började spela en ständigt mera framträdande roll, skogarna erhöilo ett högre värde och det till försågning olämpliga virket kunde med större fördel användas för tillverkning av trämassa än för alstring av kol för järnbrukens behov. Trämasseindustrin vann insteg i de här berörda nejderna och flerstädes såg man sliperier uppstå på de industriorter, som tidigare varit ägnade åt järnproduktion. Av utslagsgivande betydelse blev slutligen stegringen i arbetslönerna. Malmhåvningen är helt beroende av billig arbetskraft och maskiner kunna på detta område intet utträta. Solitander skriver: ¹⁾ „De många och dyrbara försök, vilka under senare hälften av 1800-talet gjordes att i större pramar använda ångkraft för sjömalmstäkt, misslyckades alla, huvudsakligast emedan malmen förekom alltför spridd för att kunna lösa ett intensivt arbete på en inskränkt yta.“ I industristyrelsens berättelse för 1908 påpekas det att arbetskostnaderna per ton utgjorde ej mindre än Fmk 9: 76 mot Fmk 5: 15 året förut och det säges vidare: „Sjömalmshåvningen är också fortfarande i avtagande och malm har hävats endast till den kvantitet, som är erforderlig för upparbetandet av kol och kolved med flere i lager befintliga material. Inom kort kommer sjömalm att upphåvas endast för ett par bruks behov och arbetet härmed att inskränkas till en obetydlighet.“

Jag framhöll inledningsvis att användningen av sjömalm i större omfång iakttagades endast så länge kommunikationer, industri, ja, näringslivet i dess, helhet befinner sig på ett mer eller mindre primitivt stadium. Den här lämnade kortfattade analysen av siffrorna för den ostfinska sjömalmsproduktionen synes bekräfta detta. Då den våg av företagsamhet, som vårt „industriella uppvaknande“ satt i rörelse, nådde malmsjöarnas område var den här behandlade primitiva näringsgrenen dömd att försvinna.

¹⁾ Atlas över Finland 1910. Kartblad N:o 34. sid 29.

Studier i omvänd pinakolinomlagring, II.

Förberedande meddelande vid Samfundets möte den 9 nov. 1920.

Av Bertil Nybergh.

I ett tidigare meddelande ¹⁾ har jag visat att vid den enklaste pinakolinalkoholens omlagring *sekundära estrar* av det använda agänsset (oxalsyra) utgöra mellanprodukter. Huruvida denna esterbildning vore uttryck för allmän lagbundenhet, som av mig förmodats, finge framtida undersökningar visa.

Till nästa undersökningsobjekt valde jag en pinakolinalkohol med fenylgrupper i molekylen, 1.1.1.-difenylmetylisopropylalkohol, med avsikt dels att klargöra resultatet av dennas omlagring dels att även i detta fall söka isolera estrar som mellanprodukter. Alkoholens finnes förut endast omnämnd i en not av *Meerwein* ²⁾, som visserligen omlagrat den till kolväte, men varken anger konstanter eller konstitutionsbevis för föreningarna.

1.1.1.-difenylmetylisopropylalkohol erhölls genom reduktion med natrium och alkohol av 1.1.1.-difenylmetylaceton och renades över det sura flätatet. Den regenererade alkoholen är en mycket tjockflytande färglös olja, som ej synes kristallisera. k_{p13} 180°. Alkoholens är *sekundär* (formel I), med samma asymmetriska konstitution som ketonen, vilket bevisats genom oxidation med kromsvavelsyra. Fenylurethan erhålles icke.

Analys: 0,1335 subst. gav 0,0945 H₂O och 0,4158 CO₂
 funnet C = 84,94 % ber. 84,90 %
 H = 7,92 % 8,03 %

Alkoholens omlagras lätt med olika sura agens, s.s. oxalsyra svavelsyra, surt kaliumsulfat. Med KHSO₄ erhöles en blandning kolväten C₁₆H₁₆, k_{p12} 143°—147°, Smp. 48°—100°, vilka åtskiljdes genom filtrering med suggpump vid 56° och fraktionerad omkristallisering ur alkohol (5 ggr) av de båda erhållna portionerna. Sålunda erhöles två föreningar med rätt konstant Smp.: A 56°—58°. B 104°—105°.

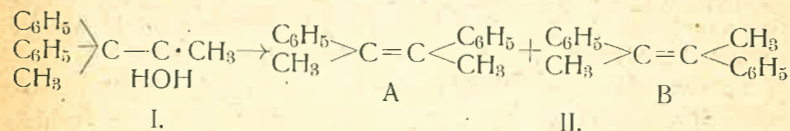
¹⁾ Finska Kem. samf. medd. 1920 s. 98 (Aschan festskrift).
²⁾ Anm. 405, 174. Anm. 1 (1914).

Analys: A 0,1345 subst. gav 0,0924 H₂O och 0,4555 CO₂.
 B 0,1338 " " 0,0931 H₂O " 0,4499 CO₂.

	A.	B.	Ber. C ₁₆ H ₁₆
Funnet C =	92,36 %	92,12 %	92,25 %
H =	7,69 %	7,79 %	7,75 %

Båda kolvätena avfärga mycket långsamt KMnO₄; de kunna ej titreras med Br, utan giva endast ofullst. bromid.

Konstitutionen bestämdes genom oxidation med kromsyra i isättika. *Båda* kolvätena giva *acetofenon*, identifierad genom sin kp. och semikarbazon. Med hänsyn härtill samt till kp. och löslighetsförhållanden synes det troligt, att de båda kolvätena äro stereoisomera *sym-difenylmetyletylen* (II), A cis- och B transformen, och att sålunda vid omlagringen av alkoholen endast fenylgruppen vandrat.



Försök att omlagra A till B (upph. till 180°, kokn. med 0,1 % jod i benzol) hava icke givit något påtagligt resultat. —

För att påvisa en eventuell *esterbildning* förfors sålunda: ifrågavarande alkohol och vattenfri oxalsyra upph. till 115° 3 tim. Extraheras med kloroform, varvid oxalsyra kvarblir. Lösn. skakas med Na₂CO₃-lösn. Kloroformlösn. ger vid dest. i vacuum: kolväte k_{p12} 145°—165° som ger krist. Smp. 50°—85° (oskarp), urspr. alkohol k_{p12} 165°—185° samt alkoholens neutrala oxalsyreester som sönderdelas vid destillationsförsök. Smp. efter 8 omkrist. 124°—126°.

Analys: 0,1655 subst. erf. 6,35 %₁₀ KOH ber. 6,54 cm³.

Ur Na₂CO₃-lösn. erhöles den sura estern, som extraherades med kloroform. Avdunstning i vacuum på sandbad. Återstod: hartslig, men seg massa som ej erhöles kristalliserad. Liksom pinakolinalkoholens sura oxalsyreester är även denna sura ester instabil: den sönderfaller vid destillation, grumlas t. o. m. efter några dagars uppbevaring. Trots svårigheten att rena denna ester är den rätt ren.

Analys: 0,1070 subst erf. för neutr. 3,35 cm³ för förtv. 7,52 cm³ %₁₀ KOH
 ber. " " 3,79 " " " 7,58 " " "

Estrarnas konstitution bestämdes genom förtrålning med 2 % KOH-lösn. i köld. Härvid erhöles alkohol k_{p10} 178° (konstant). Denna gav vid oxidation 1.1.1.-difenylmetylaceton: estrarna äro sekundära.

Med estrarna utfördes omlagringsförsök i liten skala:

I. Sur oxalsyreester upph. vid 115° 6 tim.: sönderdelning börjar efter c. 15 min. under utveckling av kolmonoxid och koldioxid. Reaktionsprodukter: sur och neutral ester, symm. kolväten, oxalsyra, myrsyra.

II. Sur oxalsyreester upph. med vattenfri oxalsyra s. o.: omedelbar sönderdelning i samma produkter som i I.

III. Neutral oxalsyreester upph. med vattenfri oxalsyra s. o.: efter c. 45 min. sönderdelning i samma ämnen som i I. o. II.

Att även vid omlagring av ifrågavarande pinakolinalkohol, 1.1.1.-difenylnetylisopropylalkohol, estrar bildas som mellanprodukt visas sålunda av: 1) reaktionsprodukterna vid vanlig omlagring av alkohol med oxalsyra innehålla jämte kolväte även estrar, 2) dessa isolerade estrar giva omlagrade samma kolväten som den ursprungliga alkoholen. — Anmärkningsvärd är bildningen vid så låg temperatur av CO och CO₂, vilket synes antyda att estrarna vid omlagring *totalt sönderfaller*.

Undersökningen fortsättes.

Helsingfors, Univ: kem. lab.

Vesihöyrytislauksesta.

Esitelmä pidetty Suomen Kemistiseuran kokouksessa 9 p. marrask. 1920.

Artturi I. Virtanen.

Vesihöyrytislauk kuuluu tavallisimpiin metodeihin organisisa laboratorioissa. Tämä tislauk perustuu, kuten yleisesti tunnettua, siihen, että monet runsaasti yli 100° :kin kiehuvat aineet menevät vesihöyryjen mukana ja voidaan niitä siten helposti jo n. 100° lämmössä vesihöyryjen avulla tislata¹⁾.

Huolimatta laajasta käytöstään on vesihöyrytislauk, ainakin sen kvantitatiivinen puoli, hyvin vähän tutkittu. Säännönmukaisuudet tässä tislauksessa ovat yleensä tuntemattomia. Ainoastaan siinä tapauksessa, että vesihöyryjen mukana tislautuva aine ja sen höyryt ovat veteen kokonaan liukenemattomia, voidaan edeltäkäsin laskea, paljonko ainetta menee määrätyn höyrymäärän mukana edellyttäen, että kysymyksessä olevan aineen ja veden höyrypaineet ovat tunnettuja, Tällöin on voimassa Dalton'in laki osapaineista, seoksen kokonaishöyrypaine on yhtäkuin yksityisten osapaineitten summa. Tavallisimmin liukenee kummankin komponentin höyry toisen nesteeseen ja tällöin muuttuu tislauksen kulku hyvin monimutkaiseksi. Komponenttien höyrypainetten perusteella ei tislautuvista ainemääristä voi mitään edeltäpäin sanoa. Otamme tässä tarkasteltavaksemme tämän tapauksen ja käsittelemme homogenisia liuoksia.

Alemmat rasvahapot, muurahaihaposta kaprinihappoon, C₁₀H₂₀O₂, asti ovat n. s. haihtuvia rasvahappoja, koska ne

¹⁾ Vesihöyrytislauk voidaan suorittaa kahdella tavalla: 1. johtamalla vesihöyryjä tislattavan aineen tai sen liuoksen läpi taikka: 2. tislaamalla aineen vesiliuosta. Edellisessä tapauksessa voidaan liuoksen volymi tislauksen aikana pitää suunnilleen muuttumattomana, jälkimmäisessä tapauksessa, keittämismetodissa, pienenee liuoksen volymi jatkuvasti. Tislauk on muuten luonteeltaan kummassakin tapauksessa samallaista. Koska keittämistavalla työskenneltäessä volymin muutoksia voidaan kvantitatiivisesti seurata, on sitä helpompi käyttää kvantitatiivisesti työskenneltäessä.

tislaantuvat vesihöyryjen mukana. Syventymättä tässä historiikkiin enempää mainittakoon vain, että *Fitz*¹⁾ jo v. 1877 huomasi vesiliuoksesta, jossa oli etikkahappoa, voihappoa ja kapronihappoa, kapronihapon tislautuvan ensiksi, senjälkeen voihapon ja vasta viimeksi etikkahapon. *Duclaux*²⁾ tutki tarkemmin rasvahappojen tislautumista vesihöyryjen mukana ja kehitti ensimmäisenä vesihöyrytislaukseen perustuvan kvantitatiivisen määrätavan alemmille rasvahapoille. Tämä menettely, joka on hyvin primitiivinen, on siitä erikoisen huomattava, että siinä ensikertaa käytetään hyväksi rasvahappojen tislautumisessa huomattua säännönmukaisuutta, että nim. määrätysssä vesimäärässä menee aina määrätty prosenttimäärä happoa yli ja että tämä määrä eri hapoilla on erilainen. *Duclaux* tislasi 110 ccm:stä liuosta, joka sai sisältää korkeintaan 2 % rasvahappoa, 10 kappaletta 10 ccm fraktiota. Asettamalla vesimäärän 100:ksi ja 10 fraktioon tislautuneen happomäärän 100:ksi sai hän jokaiselle fraktiolle n. s. suhdeluvun ja koska eri hapoilla nämä suhdeluvut ovat erilaisia, voi hän, vertaamalla tislautuloksiaan puhtaille hapoille saatuihin suhdelukuihin, määrätä kvantitatiivisesti kaksi rasvahappoa vesiliuoksessa. Tämä metodi on puhtaasti kokeellinen.

*Wiegner*³⁾ on äskettäin tutkinut perusteellisesti rasvahappojen tislautumista vesihöyryjen mukana ja johtunut tällöin kaavoihin, joitten avulla tislauksen kulkua laimeissa rasvahappoliuoksissa kvantitatiivisesti voidaan seurata. Oletetaan, että ne määrät happoa ja vettä, jotka kullakin hetkellä poistuvat höyryssä, ovat verrannolliset happo- ja vesimääriin jällellejääneessä nesteessä, seikka, joka jo *Duclaux*'in metodista käy selville. Jos

y = happomäärä nesteessä

x = vesimäärä nesteessä

on tislauksen aikana kullakin hetkellä voimassa yhtälö:

$$\frac{dy}{dx} = k \frac{y}{x}$$

jossa k on konstanti. Jos k = 1, on $\frac{dy}{dx} = \frac{y}{x}$, toisin sanoen on kummankin komponentin suhde höyryssä sama kuin jällelle-

1) Ber. II, 42 (1878).

2) Traité de Microbiologie, Paris 1900, 3, 385—395.

3) Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene X, 3/4, 1 (1919).

jääneessä nesteessä. Liuoksen konsentraatio happoon nähden pysyy muuttumattomana. Jos k on pienempi kuin 1, on $\frac{dy}{dx}$ pienempi kuin $\frac{y}{x}$, toisin sanoen höyryssä menee happoa suhteellisesti vähemmän yli kuin liuoksessa on. Liuoksen konsentraatio kasvaa tislauksen jatkuessa. Jos lopuksi k on suurempi kuin 1, on $\frac{dy}{dx}$ suurempi kuin $\frac{y}{x}$, höyryssä menee prosenttisesti enemmän happoa kuin alkuperäisessä liuoksessa oli. Liuoksen konsentraatio pienenee tislauksen jatkuessa.

Integroimalla perusyhtälö $\frac{dy}{dx} = k \frac{y}{x}$ saadaan

$$\ln y = k \ln x + \text{konst.}$$

Integralikonstanti on nyt riippuva vain massayksikköjen valinnasta. Jos vesimäärä ja kokonaishappomäärä tislauksen alussa asetetaan 100:ksi, saadaan

$$\ln y = k \ln x + 4.6052 - 4.6052 k.$$

josta, asettamalla luonnollisten logaritmien tilalle Briggin logaritmit, saadaan

$$\log y = k \log x + 2 - 2 k.$$

Näitten yhtälöitten avulla voidaan kvantitatiivisesti laskea tislauksen kulku, jos k on tunnettu, tai myös helposti tislauksen avulla määrätä k. Esim. Määrätystä nestevolymistä, joka on laimea rasvahappoliuos, tislataan puolet; montako % happoa menee yli?

Asetamme:

Vesimäärä tilauksen alussa: $x_1 = 100$

” ” lopussa: $x_2 = 50$

Happomäärä ” alussa: $y_1 = 100$

” ” lopussa: $y_2 = \text{tuntematon.}$

Saamme:

Tislauksen alussa: $\log y_1 = k \log x_1 + 2 - 2 k$

” lopussa: $\log y_2 = k \log x_2 + 2 - 2 k.$

Vähentämällä jälkimäinen edellisestä saadaan

$$\log y_1 - \log y_2 = k (\log x_1 - \log x_2)$$

$$\log y_1 - k (\log x_1 - \log x_2) = \log y_2$$

Lukuarvot ovat: $\log y_1 = \log 100 = 2$

$$\log x_1 = \log 100 = 2$$

$$\log x_2 = \log 50 = 1.69897$$

Siis: $2 - k(2 - 1.69897) = \log y_2$

Jos hapon tislaukonstanti k on tunnettu, saadaan y_2 arvo helposti ottamalla numerus suureen $2 - k(2 - 1.69897)$ logaritmita.

Yhtälön: $\log y_1 - \log y_2 = k(\log x_1 - \log x_2)$ voimme muuttaa muotoon

$$\frac{\log y_1 - \log y_2}{\log x_1 - \log x_2} = k$$

k :n arvo on tämän yhtälön avulla helposti laskettavissa. Menetellään siten, että määrätään titraamalla esim. $\frac{n}{20}$ NaOH-liuoksella rasvahappoliuoksen väkevyys ja tislataan sen jälkeen määrätystä nestevolymistä mitattu määrä liuosta. Tislattiin jälleen $\frac{n}{20}$ NaOH-liuoksella.

Esim. 100 ccm:stä etikkahappoliuosta, joka titrauksen perusteella sisälsi 25,0 ccm $\frac{n}{20}$ happoa, tislattiin 20 ccm. Tislattiin kulutti 3,4 ccm $\frac{n}{20}$ NaOH. Tislauskolviin oli siis jäänyt 21,6 ccm $\frac{n}{20}$ happoa. Saamme

$$\frac{\log 25 - \log 21.6}{\log 100 - \log 80} = k$$

josta ratkasemalla yhtälön $k = 0.655$.

Rasvahappojen tislaukonstantit ovat *Wiegnerin* mukaan:

	k	k :n lisäys jokaista C-atomin lisäystä kohti	Kun liuos tislataan puoleen volymiin menee yli happoa
Muurahaishappo ..	0.45	—	26.69 %
Etikkahappo ...	0.66	0.55	36.59 "
Propionihappo ..	1.21	0.70	58.48 "
n — Voihappo	1.91	0.59	73.39 "
n — Valerianahappo ..	2.50	0.58	82.37 "
n — Kapronihappo ...	3.08	0.59	88.18 "
n — Kaprylihappo ...	4.27	0.59	94.81 "
n — Kapriinihappo ...	5.46	0.59	97.73 "
		Keskiarvo 0.60	

Kuten ylläolevasta näkyy, on tislaukonstantin lisäys jokaista C-atomin lisäystä kohti rasvahapposarjassa suunnilleen 0.6. Isohappojen tislaukonstanti on aina suurempi kuin vastaa-

van normalisen hapon. Tämä käy ilmi esim. seuraavien happojen tislaukonstanteista:

	k
iso-Voihappo	2.68
iso-Valerianahappo	3.27

Koska kokeet ovat osoittaneet, kuten teoreettisesti on otaksuttavaakin ja kuten jo *Duclaux'in* tislauksista käy ilmi, että jos vesiliuoksessa löytyy useampia rasvahappoja, nämä tislaantuvat kukin aivankuin löytyisivät yksin liuoksessa, voidaan tislauksen menetelyä käyttää määrättäessä rasvahappoja seoksissa kvantitatiivisesti.

Otan tähän esimerkiksi erään tislaukokokeeni. Titrausten mukaan oli 200 ccm:ssä liuosta 98.0 ccm $\frac{n}{20}$ etikkahappoa ja 24.0 ccm $\frac{n}{20}$ voihappoa. Koko liuos vastasi siis 122.0 ccm $\frac{n}{20}$ NaOH. Tislattiin ensiksi 100 ccm. Tislattiin kulutti 54.9 ccm $\frac{n}{20}$ NaOH. Lisättiin jäännökseen 100 ccm vettä ja tislattiin jälleen 100 ccm, joka kulutti 26.2 ccm $\frac{n}{20}$ NaOH. Lisättiin vielä kerta jäännökseen 100 ccm vettä ja tislattiin 100 ccm. Tislattiin kulutti 15.1 ccm $\frac{n}{20}$ NaOH.

	Tislatti.	Jäännös.	Ylimennyt happomäärä %:na kokohappomäärälle.
I fraktio	54.9 ccm $\frac{n}{20}$	67.10 ccm $\frac{n}{20}$	45.00 %
II "	26.2 " "	40.90 " "	39.05 "
III "	15.1 " "	25.80 " "	36.65 "

Viimeinen fraktio oli siis jo jotenkin puhdasta etikkahappoa.

Jos merkitsemme etikkahapon E:llä ja voihapon V:llä saamme:

I fraktio: $0.6341 E + 0.2723 V = 67.10 \text{ ccm } \frac{n}{20} \text{ happoa I jäännöksessä}$
 II " $0.4021 E + 0.0741 V = 40.90 \text{ " " " II "}$
 III " $0.2550 E + 0.0202 V = 25.80 \text{ " " " III "}$

Kahdesta ensimmäisestä ekvatiosta saadaan

$$E = 95.84 \text{ ccm } \frac{n}{20}$$

$$V = 23.23 \text{ " "}$$

Kolmatta yhtälöä voidaan käyttää kontrolloimiseen.

Rasva-analysissä on mukavinta menetellä siten, että saippu-
oimisen jälkeen liuos tehdään rikkihapolla happameksi ja haih-
tuvat hapot ajetaan vesihöyryillä yli. Vesiliuos tislataan senjälkeen
kvantitatiivisesti. Kvantitatiivinen tislauksen suorittaa esim.
Erlenmeyerkolvista, josta käyrä lasiputki johtaa jäähdyttäjään.
Kaikenlaisten fraktioimislisäkkeiden käyttö aiheuttaa vesihöyryjen
kondensoitumista ja muuttaa mahdollisesti tislauksen konstanttia.
Mitä useampia rasvahappoja liuoksessa on, sitä useampia frak-
tioita on tislattava ja on fraktioiden suuruus valittava pitäen
silmällä, mitä rasvahappoja liuoksessa on.

Koska on mielenkiintoista ja org. happojen kvantitatiivisen
määräyksen takia hyödyllistä tutustua muittenkin kuin rasva-
happojen tislautumiseen, olen ottanut tutkiakseni muutamia aro-
matisia ja hydroaromatisia happoja, nim. *benzoëhapon, salicyli-
hapon, kanelihapon, p-toluylihapon, fenyletikkahapon, difenyle-
tikkahapon ja nopinihapon* ¹⁾. Näitten tislauksen konstantit olen
määrännyt useammasta fraktiosta. 200 ccm:stä olen tislannut
tav. 150 ccm 25 ccm:n fraktioina ja laskennut konstantin jo-
kaisesta fraktiosta. Jos happo on puhdas ja tislautuu sään-
nöllisesti, täytyy jokaisesta fraktiosta tulla konstantille sama arvo.
Yllämainitut hapot tislautuvat kaikki säännöllisesti ja ovat niitten
tislauksen konstantit seuraavat:

	k
Benzoëhappo	0.28
Salicylihappo	0.13
Kanelihappo	0.10
p-Toluylihappo	0.38
Fenyletikkahappo	0.13
Difenyletikkahappo	0.06
Nopinihappo	0.09

Esimerkkeinä siitä, kuinka konstantisia arvoja k:lle eri
fraktioista saadaan, mainittakoon esim. p-toluylihapon ja kaneli-
hapon tislauksen.

p-Toluylihappo. 200 ccm vesiliuosta sisälsi 35.5 ccm $\frac{n}{20}$
happoa. 200 ccm:stä tislattiin seuraavat fraktiot:

¹⁾ Monien muittenkin org. aineitten, kuten alkoholien, fenolien j. n. e.
vesihöyrytislauksen tulon tutkimaan.

	Tislatti.	Jäännös.	k
1 fraktio 25 ccm	1.75 ccm $\frac{n}{20}$	33.75 ccm $\frac{n}{20}$	0.379
2 " " "	1.95 " "	31.80 " "	0.386
3 " " "	2.10 " "	29.70 " "	0.375
4 " " "	2.40 " "	27.30 " "	0.378
5 " " "	2.80 " "	24.50 " "	0.376
6 " " "	3.45 " "	21.05 " "	0.375
			k (keskiarvo) 0.378

Kanelihappo. 200 ccm liuosta sisälsi 40.0 ccm $\frac{n}{20}$ happoa.
200 ccm:stä tislattiin seuraavat fraktiot:

	Tislatti.	Jäännös.	k
1 fraktio 25 ccm	0.55 ccm $\frac{n}{20}$	39.45 ccm $\frac{n}{20}$	0.104
2 " " "	0.60 " "	38.85 " "	0.100
3 " " "	0.70 " "	38.15 " "	0.100
4 " " "	0.90 " "	37.25 " "	0.107
5 " " "	1.10 " "	36.15 " "	0.104
6 " " "	1.40 " "	34.75 " "	0.098
			k (keskiarvo) 0.102

Kuten näistä esimerkeistä näkyy, on tislauksen konstanti eri
fraktioista laskettuna melkein sama. *Vesihöyrytislauksista voidaan
senvuoksi menestyksellä käyttää myös haihtuvien happojen puh-
tautusta tutkittaessa.* On syytä määrätä k:n arvo kaikille vesi-
höyryjen mukana meneville hapoille, koska se on *kullekin
hapolle karakteristinen konstanti* ja analytisesti tärkeä. Hap-
poseksissa voidaan vesihöyrytislauksen avulla eri hapot kvantita-
tiivisesti määrätä samoin kuin edellä on jo rasvahappoihin nähden
osoitettu. Esim. kahden tärkeän hapon, salicyli- ja benzoëhapon
kvantitatiivinen määräys liuoksesta, joka sisältää kumpaakin
happoa, on tislauksen menettelyn avulla nopeasti ja varmasti suori-
tettavissa.

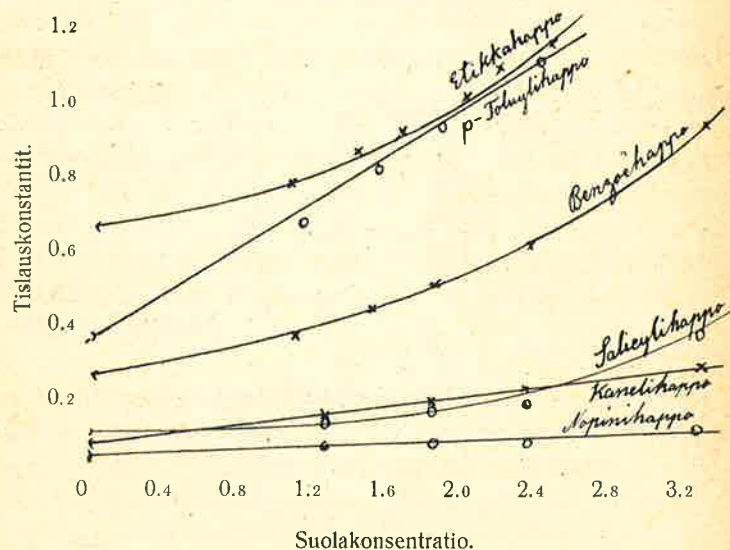
Kaikki, mitä edellä on vesihöyrytislauksesta mainittu, koskee
happojen puhtaita vesiliuoksia. Työskentelin viime kesänä prof.
Wiegnerin luona Zürichissä ja aloimme tällöin tutkia mm. rasva-
happojen, etupäässä etikkahapon tislautumista *suolaliuoksista.*

Näitä tutkimuksia olen täällä jatkanut muilla, jo edellämaituilla hapoilla.

Tislaukset ovat osoittaneet suolojen suuresti kohottavan jokaisen hapon tislaukonstanttia. Seuraavat käyrät osoittavat tislauksen kulkua eri hapoilla NaCl-liuoksessa (Taulu I). Tislaukonstantit ovat ordinatoina, suolakonsentraatiot normaalisuutena ilmaistuna abskissoina.

Taulu I.

Eri happojen tislaantuminen NaCl-liuoksessa.



Tislaukset ovat suoritettut siten, että 200 ccm:stä 1 normalista suolaliuosta, joka sisältää kysymyksessä olevaa happoa korkeintaan 0.03 normalista vastaavan määrän, on tislattu useampia fraktioita ja jokaista fraktiota vastaava jäännöksen keskisuolapitoisuus laskettu. Käyrät osoittavat, että NaCl vaikuttaa eri happojen tislaukseen eri tavalla.

Että happojen tislaantuminen suolaliuksista tapahtuu säännöllisesti määrättyllä tislaukonstantilla, jos suolaliuksen väkkyvyys on muuttumaton, osoittaa etikkahapon tislaukseen kyllästetystä

NaCl-liuoksesta. 200 ccm:stä tislattiin 70 ccm 10 ccm:n fraktioina ja saatiin tällöin eri fraktioista kille arvot:

	k
1 fraktio	2.34
2 "	2.32
3 "	2.22
4 "	2.24
5 "	2.26
6 "	2.29
7 "	2.33

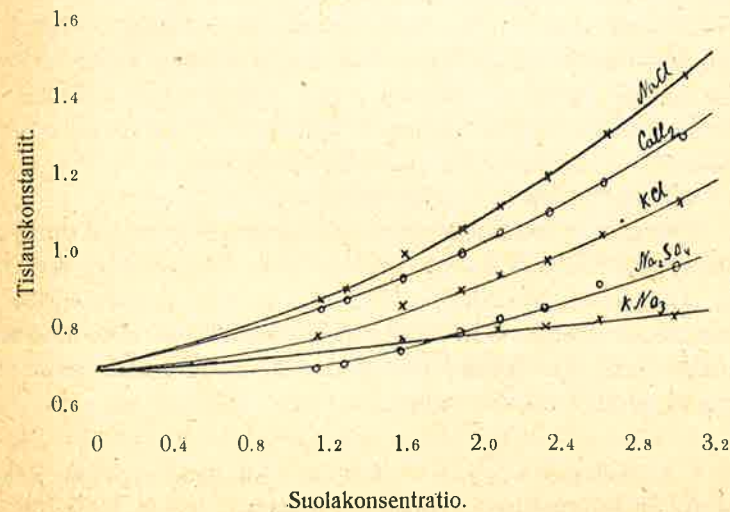
k (keskiarvo) 2.29

Katsoen suolaliuksen väkkyvyyteen ei aivan konstantisia arvoja voi odottaakaan, koska räiskimistä voi tislauksen aikana sattua.

Seuraavat käyrät osoittavat etikkahapon (taulu II) ja benzoëhapon (taulu III) tislaantuminen eri suolojen liuoksista.

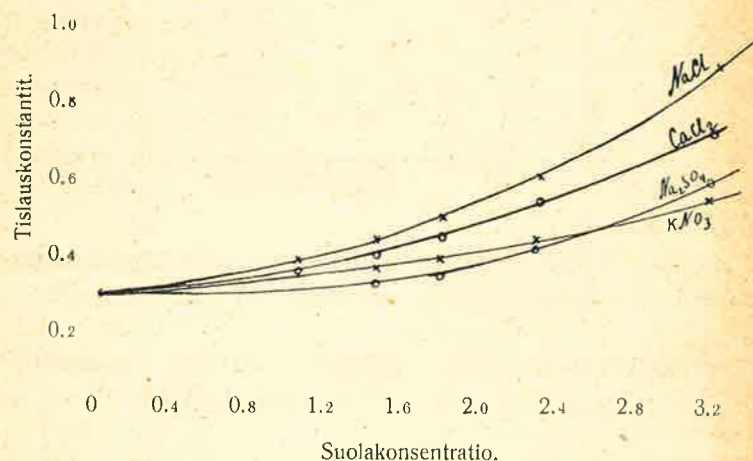
Taulu II.

Etikkahapon tislaantuminen eri suolojen liuoksista.



Taulu III.

Benzoëhapon tislautuminen eri suolojen liuoksista.



Näemme taulukoista II ja III, että eri suolojen vaikutus on sekä etikka- että benzoëhapon tislaukseen suhteellisesti samalainen. Voimakkaimmin tässä esitetyistä suoloista vaikuttaa NaCl, senjälkeen CaCl₂, sitten Na₂SO₄ ja lopuksi KNO₃ ¹⁾. Samallinen on suolojen vaikutus myös salicylihapon tislaukseen. Voimme hyvällä syyllä olettaa näitten kolmen hapon tislauksen perusteella eri suolojen vaikutuksen muittenkin happojen vesihöyrytislaukseen olevan samankaltaisen.

Kun nyt on todettu eri happojen tislautuvan suolaliuoksista vesihöyryjen mukana paremmin kuin puhtaista vesiliuoksista, on syytä ryhtyä tarkastamaan, mitkä syyt ovat mahdollisesti vaikuttamassa suolalisäyksen kautta tapahtuvaan tislauksen kohoamiseen. Ensimmäisenä herää ehkä ajatus, että suolojen kautta tapahtuva liuoksen kiehumapiste kohoaminen muuttaisi

¹⁾ Mineralihapot, kuten esim. rikkihappo, vaikuttavat myös kohottavasti org. happojen tislautumiseen vesihöyryjen mukana.

tislauksen kulkua. Ettei näin kumminkaan ole laita, osoittavat mielestäni seuraavat havainnot:

1. Tislattaessa etikkahapon vesiliuosta sellaisen paineen alaisena, että liuoksen kiehumapiste on 108—109°, — lämpötila, jossa kyllästetty NaCl-liuos kiehuu 760 mm paineessa — pysyy konstanti muuttumattomana.

2. Tislattaessa tav. paineessa esim. 35 % etikkahappoliuosta, jonka kiehumapiste on jo runsaasti yli 100°, on tislauksen konstantti sama kuin aivan laimealla, alle 2 % etikkahappoliuoksella.

3. Na-acetati vaikuttaa hyvin vähän happojen tislaukseen (ktso taulu II), vaikkakin se kiehumapisteeseen vaikuttaa voimakkaammin kuin NaCl.

4. Glycerini ei vielä 25 % liuoksenakaan vaikuta mitään muutosta etikkahapon tislautumisessa.

5. Tislattaessa etikkahappoliuosta 15 mm vakuuissa, jolloin kiehumapiste on 18°, on tislauksen konstantti 0.40, siis jonkun verran alempi kuin tav. paineessa. Kyllästetystä NaCl-liuoksesta tislattaessa on konstantti 1.30, siis yli 3 kertaa suurempi kuin puhtaasti vesiliuoksesta tislattaessa, aivankuin tav. paineessakin (0.66—2.3). Kiehumapiste kohoaminen vakuuissa on keitto-suolan kautta kumminkin hyvin pieni.

Suolojen aiheuttama muutaman asteen muutos kiehumapisteessä ei siis vaikuta ainakaan huomattavaa muutosta tislauksen kulkuun. Ennenkuin siirrymme muita syitä tarkastelemaan otan ohimennen esille pari muuta ilmiötä, joissa suolojen vaikutus myös tulee näkyviin.

Kun puistellaan sellaisen hapon vesiliuosta, joka liukenee johonkin veteen liukenemattomaan liuottimeen, esim. eetteriin, tuon liuottimen kanssa, menee osa happoa liuottimeen. Jos vesiliuokseen lisätään suolaa, lisääntyy eetteriin menevä happomäärä. Tämä on jo kauan ollut tunnettua. Mainittakoon tässä pari havaintoani, jotka ovat tehdyt pudistelemalla laimeata etikkahappoliuosta benzolilla 18°:ssa. Kaikissa kokeissa on käytetty 50 g benzolia ja 50 ccm etikkahappoliuosta.

Etikkahappoliuoksen laatu	Etikkahappoliuoksen		Etikkahappo- määrän suhde vedessä ja benzolisä
	alku- konsentraatio	loppu- konsentraatio	
Vesiliuos	0.23081 n.	0.22696 n.	1 : 0.01668
5 norm. NaCl-liuos	0.23081 "	0.21879 "	1 : 0.05203
Vesiliuos	0.67800 "	0.66194 "	1 : 0.02369
NaCl:lla kyllästetty liuos ..	0.67800 "	0.61717 "	1 : 0.08972

Taulukosta nähdään, että kyllästetystä NaCl-liuoksesta on benzoliin mennyt 3.8 kertaa enemmän etikkahappoa kuin puhtaasta vesiliuoksesta. Vesihöyrytislauksessa menee kyllästetystä keittosuolaliuoksesta 3.5 kertaa enemmän happoa yli kuin puhtaasta vesiliuoksesta.

Toinen esimerkki meillä on adsorptiossa. Kun happojen vesiliuoksia puistellaan esim. verihiiilen kanssa, adsorboi hiili osan happoa. Eri hapot adsorboituvat eri tavalla ja voidaan adsorboitumisen suuruus ilmaista adsorptiokonstantilla k, joka saadaan kaavasta

$$\frac{m}{x} = kc^n$$

jossa m = hiilimäärä

c = liuoksen loppukonsentraatio

x = adsorboitunut happomäärä

k ja n = konstanteja, k adsorptiokonstantti.

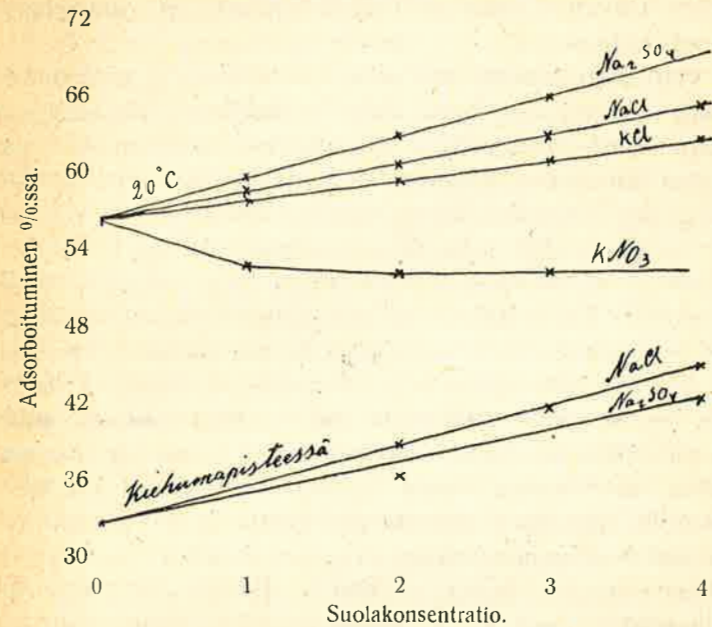
Etikka-, propioni- ja voihapsen adsorptiokonstantit ovat laskujeni mukaan Freundlichin havaintojen perusteella:

	k	Adsorptiokonstantin lisäys yhtä C-atomin lisäystä kohti.
etikkahappo	2.66	1.09
propionihappo	3.75	1.01
n — voihapsen	4.76	

Wiegner ja minä olemme todenneet, että suolat vaikuttavat kohottavasti myös rasvahappojen adsorboitumiseen. Seuraavat käyrät osoittavat eri suolojen vaikutuksen (taulu IV).

Taulu IV.

Etikkahapon adsorboituminen suolaliuoksissa.



Taulukosta nähdään, että 20° lämmössä Na₂SO₄ vaikuttaa voimakkaimmin, senjälkeen NaCl ja KCl. KNO₃ alentaa etikkahapon adsorptiota todennäköisesti senvuoksi että suola itse hiukan adsorboituu. Kiehuuapisteessä kohottaa NaCl voimakkaammin adsorptiota kuin Na₂SO₄ ja suolojen suhteellinen vaikutus on tällöin sama kuin tislauksessa. Ylipäänsä huomataan suolojen vaikutuksessa happojen adsorptioon ja vesihöyrytislaukseen suurta analogiaa. Adsorptiokonstantin lisäys rasvahapposarjassa on jokaista C-atomin lisäystä kohti n. 1.0, kuten yllä on osoitettu, tislauksessa lisäys 0.60. Tislattaessa 2 norm. NaCl-etikkahappoliuosta on tislaukskonstantti 1.08, adsorptiokokeissa saatiin 2 norm. NaCl-liuoksessa etikkahapon adsorptiokonstantiksi 3.39. Jos oletetaan keittosuolan vaikutus tislauksessa ja adsorptiossa samaksi, saadaan jälkimäisessä arvo 3.36 adsorptiokonstantille. Analogia on tässä tapauksessa aivan kvantitatiivinen.

Syynä adsorption muutoksiin pidetään yleensä muutoksia pintajännityksessä. Kaikki, mikä kohottaa pintajännitystä, suu-

rentaa adsorptiota ja päinvastoin (*Freundlich*). Suolojen lisäksi rasvahappoliuoksiin kohottaa myös liuosten pintajännitystä ja on suolojen vaikutus pintajännitykseen suhteellisesti samanlainen kuin adsorptioonkin.

Happojen laimeita vesiliuoksia tislattaessa ei pintajännitys voi tulla kysymykseen, koska kiehuvan liuoksen pintajännitys on käytännöllisesti 0. Sensijaan voi tislauksen kulkuun mielestäni vaikuttaa suurestikin happojen liukenevaisuuden pieneneminen suolalisäyksen kautta. Tämä sitäkin suuremmalla syyllä, että huonoimmin liukenevat hapot rasvasarjassa tislaantuvat paraiten, isohapot esim. huomattavasti paremmin kuin vastaavat normaaliset hapot. Jos tislauksen aikana ajattelemme hapon höyrymuodossa muodostavan vesihöyryn kanssa liuoksen, on meillä kaksi liuosta: nestemäinen vesi + happo ja vesihöyry + happohöyry, joitten välillä vallitsee tasapaino. Kun lisäämme suolaa liuokseen, pienenee hapon liukenevaisuus veteen ja tasapaino muuttuu, vesihöyryyn menee happoa enemmän. Olen tehnyt muutamilla hapoilla liukenemismääräyksiä ja huomannut 40° lämmössä NaCl:n pienentävän happojen liukenevaisuutta eniten, senjälkeen seuraa Na₂SO₄ ja KNO₃. Järjestys on sama kuin tislauksessakin, jossa NaCl vaikutti voimakkaimmin. Jotta voitaisiin tarkalleen verrata suolojen vaikutusta happojen tislautumiseen vesihöyryjen mukana ja happojen liukenemiseen, olisivat liukenemismääräykset kumminkin tehtävät kiehuissa liuoksissa, koska suolojen vaikutus adsorptiokokeista päättäen on suuresti riippuva lämpötiloista.

Suolojen aiheuttamia happojen liukenemisessä tapahtuvia muutoksia ei kumminkaan voida pitää minään perussyinä vesihöyrytislauksessa tapahtuviin muutoksiin, koska muutokset liukenemisessä samoin kuin muutkin yllämainitut ilmiöt johtuvat todennäköisesti *samasta* liuoksessa tapahtuvasta muutoksesta. Siten on vain selitettävissä se, että suolojen vaikutus happojen adsorptioon, vesihöyrytislaukseen, liukenemiseen j. n. e., on melkein samanlainen. Voimme vain todeta, että suoloja liuotettaessa happojen vesiliuoksiin happo ikäänkuin työntyy pois vedestä ja senvuoksi poistuu eri tavoilla helpommin suolaliuoksista kuin puhtaasta vesiliuoksesta.

Jos nyt jatkan esitystäni edelleen, joudun kokonaan hypotetiselle alalle. Jatkaminen on siis oikeastaan turhaa. Sen-

verran mainittakoon kumminkin vielä, että monet seikat viittaavat siihen, että happojen hydratisoitumisella vesiliuoksissaan on tärkeä sijansa edellämainittuja ilmiöitä selitettäessä. v. *Führt'in* ja *Bubanovic'in*¹⁾ havaintojen mukaan on org. happojen molekyleihin näitten happojen difusioitumisnopeuksista päättäen vesiliuoksissa liittynyt vesimolekylejä ja useat amerikalaiset tutkijat, esim. *Kendall*²⁾ ovat osoittaneet hydratisoitumiskyvyn hapoilla vähenevän dissosioitumisasteen pienetessä, josta päättäen vain jonit hydratisoituisivat. Rasvahappojen dissosioituminen vähenee molekylipainon suuretessa ja siten olisi ehkä selitettävissä se omituinen seikka, että alemmat rasvahapot tislaantuvat huonommin kuin korkeammat, vaikka niitten fysikalisten ominaisuuksien perusteella voisi olettaa asianlaidan olevan päinvastaisen. Todennäköisesti hydratisoituisivat korkeammat rasvahapot, esim. palmiini- ja stearinihappo vielä vähemmän kuin kapriinihappo ja tislaantuisivat siis myöskin paremmin, jos ne vain olisivat veteen liukenevia. Kaikki yllämainitut säännönmukaisuudet koskevat nim., kuten alussa jo mainittiin, vain homogenisia liuoksia.

Suoloja lisättäessä org. happojen liuoksiin, täytyisi, jos pidämme kiinni hydratisoitumishypotesista, happojen dissosioitumisen ja samalla hydratisoitumisen pienentyä. Tästä johtuisi tällöin happojen „vapautuminen“ vedestä, kuten edellä on mainittu. Millä tavalla vahvasti dissosioituneet suolat, joitten jonit lisäksi ovat vahvasti hydratisoituneet, vaikuttaisivat org. happoihin, on toistaiseksi hämärän peitossa.

Vesihöyrytislauksen kvantitatiivisen tutkimisen käytännöllisestä merkityksestä lopuksi muutama sananen. Yllä on jo osoitettu, että vesihöyrytislauksista voidaan käyttää org. happojen kvantitatiiviseen määräkseen. Ylikuumennettujen vesihöyryjen avulla on mahdollisuuksia olemassa myös tavallisessa vesihöyrytislauksessa haihtumattomien happojen, kuten korkeampien rasvahappojen kvantitatiiviseen määräkseen. Tähän suuntaan käypiä tutkimuksia olen pannut alulle. Suolojen vaikutuksen toteaminen vesihöyrytislauksessa on tärkeää senvuoksi, että suolojen avulla

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 92, 139—169 (1918).

²⁾ *Kendall, Booge ja Andrews*, Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 2303—2323 (1917).

voidaan tislauksen kulkua muuttaa ja saada monet aineet, jotka puhtaista vesiliuoksista eivät sanottavasti tislaannu, verrattain hyvin haihtumaan. Kirjallisuudessa tavataan jo ennen siellä täällä havaintoja, kuinka joku yksityinen aine tislaantuu vesihöyryjen mukana paremmin, jos sen vesiliuokseen lisätään suolaa tai mineralihappoja ¹⁾, mutta mitään yhtenäistä tutkimusta ei asiasta minun tietääkseni löydy.

Helsinki, Valion laboratorio.

¹⁾ *W. Koenigs'in* mukaan tislaantuu esim. trimetylmeripihkahappo vesihöyryjen mukana rikkihappoisesta liuksesta huomattavasti paremmin kuin puhtaasta vesiliuoksesta „wahrscheinlich in Form ihres Anhydrids“. Ber. 26, 2338 (1893).