

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XXX (V) årg.

1921 * N:o 2

XXX (V) vuosik.

INNEHÅLL:

Finska kemistsamfundets möten. —
Kemistsamfundets i Åbo möten. —
Humocerinsyra, en ny beståndsdel i
torv. — Om vattenångdestillation. —
Studier i omvänd pinakolinomlag-
ring.

SISÄLLYS:

Suomen kemistiseuran kokoukset. —
Turun kemistiseuran kokoukset. —
Humoserinilappo, uusi turpeen aine-
osa. — Vesihöyrytislauksesta. — Pina-
kolinitoisiintumista koskevia tutki-
muksia.

Finska kemistsamfundet. — Suomen kemistiseura.

Möte. — Kokous.

13. X. 1920.

§ 1. Viceordf. meddelade att programmet undergått förändring, då dr Ramsay på grund av bortresa var förhindrad att hålla det annonserade föredraget.

§ 2. Dr *Östling* referade frågan om *alkaloidförädling*. Föredraget kommer att publiceras i samfundets „Meddelanden“. — I anledning av föredraget yttrade sig prof. *Aschan*.

§ 3. Prof. *O. Aschan* lämnade ett längre förelöpande meddelande över av honom upptäckta *nya beståndsdelar i kolofonium*. Utom de vanliga hartssyrorna, $C_{20}H_{30}O_2$, av vilka tal. i rent tillstånd framställt den i talloljan ingående enhetliga *pinabietinesyran* och vilka hittills betraktats som de enda karbonsyrorna i kolofonium, ingå däri i mindre mängder en serie ganska högmolekulära, omättade enbasiska syror, som tal. benämnt *kolofensyror* och vilka synas bilda en homolog serie med formeln $C_nH_{2n-12}O_4$. Kolofensyrorna äro amorfa, svagt guldfärgade ämnen, vilkas lösliga salter i vattenlösning äro orange till brungult färgade. Färgen tyder på kromogena atomgrupper i molekylen. I olika kolofoniumsorter anträffas dels lika, dels olika kolofensyror. Dessa äro starkare syror än hartssyrorna. De äga den kolofonium tillkommande bittra smaken och äro till färgen gula eller bruna. De nitreras lätt av salpetersyra och giva med konc. svavelsyra en ganska beständig mörkröd färgning. Undersökningen fortsattes.

Ordf. frambar samfundets tack för det intressanta meddelandet.

§ 4. Maist. *V. Sihvonen* esitti johtamansa valenssienergian $e = 3,379$, josta kaikki muutoslämmöt ovat kerrannaisia, sekä johti mainitusta luvusta lämpökemiallisesti atomivärdysluvut $\gamma = 0,3547 \cdot 10^{-14}$. — I anledning av meddelandet framställdes av dr *Östling* och prof. *Öholm* frågor vilka av tal. besvarades.

§ 5. Prof. *Aschan* anmälde att en ny tidskrift *Brennstoff-Chemie* begynner utkomma under redaktion av Franz Fischer, samt nämnde några ord om den intressanta tidskriftens program.

§ 6. Vid mötet närvaro 27 av samfundets medlemmar.

Möte. — Kokous.

9. XI. 20.

§ 1. Ordf. dr *Ramsay* meddelade att protokollet från senaste möte justerats av styrelsen.

§ 2. Till nya medlemmar i samfundet intogs: fil. mag. *O. Sumelius*, Helsingfors, föreslagen av dr *Ramsay* och mag. *Nybergh*, ing. *G. Segerström*, Helsingfors, föreslagen av mag. *Nybergh* och ing. *Andelin*, ing. *E. Wahlfors*, Äggelby, föreslagen av mag. *Nybergh* och dr *Palmén*, ing. *E. Ingman*, Helsingfors, föreslagen av prof. *Borgström* och dr *Lappalainen*, och apotekar *F. W. Finnberg*, Storkyro, föreslagen av dr *Östling* och mag. *Havulinna*.

§ 3. Dr *Ramsay* höll föredrag om *Håvning av sjömalm i Finland*. Föredraget publiceras i samfundets „Meddelanden“. — I anledning av föredraget yttrade sig dr *Frosterus*, som delgav de nyaste åsikterna angående sjömalms bildning, samt prof. *Borgström*, som meddelade att sjömalmsåvning under kriget spelat en viss roll i Värtsilä. Speciellt manganhaltig myrsmalm hade visat sig fördelaktig under då rådande prisförhållanden. Myrsmalmen torde man lämna till smältning i elektrisk ugn. — Föredr. ansåg att häri en ytterligare bekräftelse låg till den av honom uttalade åsikten, att endast under abnormala förhållanden en åvning av sjömalm skulle löna sig.

§ 4. Tri *A. Virtanen* piti erään esitelmän *Vesihöyrytislauksesta*, joka julkaistaan seuran „Tiedonannoissa“. — Ordf. frambar samfundets tack för det intressanta föredraget, i anledning av vilket prof. *Borgström* och dr *Östling* yttrade sig.

§ 5. Mag. *Nybergh* framförde ett förelöpande meddelande om sina undersökningar om den omvända pinakolin-omlagringen. — Meddelandet kommer att publiceras i samfundets tidskrift.

§ 6. Vid mötet närvaro 29 av samfundets medlemmar.

Årsmöte. — Vuosikokous.

13. XII. 20.

§ 1. Ordf. meddelade att protokollet från senaste möte justerats vid styrelsens möte den 13 dec.

§ 2. Tri *P. Eskola* piti esitelmän *Korkean paineen ainemuodoista*. Esitelmä julkaistaan prof. *Melanderin* 60-vuotismuistojulkaisussa. — Ordf. framförde samfundets tack för det intressanta föredraget. I anledning av detta yttrade sig prof. *Aschan* och dr *Ramsay*.

§ 3. Sekreteraren uppläste en berättelse över samfundets verksamhet år 1920.

§ 4. Val av funktionärer för år 1921 förrättades, varvid styrelsens förslag antogs med akklamation. Till ordförande valdes fil. dr *G. J. Östling*, till viceordförande fil. dr *N. J. Toivonen*, till sekreterare och redaktör för „Meddelandena“ fil. mag. *Bertil Nybergh*, till övriga styrelsemedlemmar fil. dr *G. A. Bredenberg* och fil. mag. *M. Brofeldt*, till suppleanter i styrelsen fil. dr *H. Ramsay* och ing. *O. Segercrantz*, till kassör fil. mag. *E. S. Tomula*, till revisorer ing. *E. Schröder* och fil. mag. *J. A. Wasastjerna* och till revisorssuppleant assessor *S. Siintola*.

§ 5. Ordf. frambar i ett kort andragande samfundets tack till funktionärerna och till alla dem som bidragit till programmen under det gångna året. Prof. *Aschan* uttalade samfundets tack till ordföranden för hans intresserade arbete för samfundet.

§ 6. Vid mötet närvaro 23 av samfundets medlemmar. — Efter mötet samlades man till supé å M. M:s lokal.

Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet år 1920.

(Avgiven vid årsmötet den 13 dec. 1920.)

Finska Kemistsamfundet har under sitt nu tilländalupna tjugonionde verksamhetsår sammanträtt inalles 7 gånger, nämligen den 17 febr., 30 mars, 13 april, 5 maj, 13 okt., 9 nov. och 13 dec., varvid mötena såsom förut ägt rum i Universitetets agritekturkemiska auditorium, med undantag för vårmötet, som försiggick å Tjänstemannagården. Vid samfundets sedvanliga vårexkursion besågs detta år Helsingfors stads gasverk under ledning av ing. *Lappe*. — I slutet av maj voro kemistsamfundets medlemmar i Åbo ävensom några från Helsingfors utresta till Pargas, varvid Pargas Kalkbergs stora fabriksanläggningar togos i skärskådande.

Mötesprogrammen hava upptagit följande föredrag, referat och meddelanden:

- O. Aschan*: Om cymolens kemisk-tekniska användning.
" Om kolosens giftiga beståndsdelar.
" Nya beståndsdelar i kolofonium.
L. Borgström: Om kvartssand i Finland.
P. Eskola: Korkean paineen ainemuodoista.
K. Lappe: Estnisk oljeskiffer.
B. Nybergh: Studier i ömvänd pinakolinomlagring. (Medd. 1921).
H. Ramsay: Den kemiska industrin och vår framtida handelspolitik. (Medd. 1920 s. 179).
" Sjömalmsbåningen i Finland. (Medd. 1921).
A. Virtanen: Kryoskopinen ja refraktometrinen metodi maitovärensnyksiä tutkittaessa.
" Vesihöyrytislauksesta. (Tied. 1921.)
J. Östling: Alkoidförädling. (Medd. 1920 sid. 190).

Under året har samfundet avgivit ett utlåtande, varom anhållan ingått från krigsministeriet: om användning för fredliga ändamål av överflödiga sprängämnen.

Då samfundets medlemmar i Åbo ernat bilda en lokalförening av Finska Kemistsamfundet, beslöts en ändring av stadgarna i syfte att möjliggöra bildandet av dylika Ortssektioner. Samtidigt härmed skedde en omarbeting av de föräldrade stadgarna i övrigt, så att de nu stå i samklang med den nya föreningslagen. De nya stadgarna, som definitivt av samfundet godkändes vid mötet den 13 april, hava ännu ej av socialstyrelsen blivit stadfästa.

En i samfundets annaler anmärkningsvärd händelse utgjorde firandet av hedersledamoten prof. O. Aschans 60-årsdag med en festsupé den 15 maj. Talrikt hade samfundets medlemmar infunnit sig för att hylla jubilaren. Tal höllos, förutom av jubilaren, av samfundets ordförande dr H. Ramsay, dr Valmari, disp. Fogelholm och mag. Nybergh. Ytterligare överlämnades en „Hyllningsskrift tillägnad Ossian Aschan“ omfattande 169 sidor och innehållande bidrag av samfundets medlemmar.

En viss livaktighet inom samfundet har under det gångna året förmärkts. Flere intressanta frågor hava varit föremål för livlig diskussion och talrika nya medlemmar hava intagit — icke mindre än 20 nämligen: fil. dr W. Bonsdorff (återinskriven), fil. magistrarna M. af Hällström, O. Sumelius, O. Ojala, H. Leikola, H. Kalliala, H. Olin, K. Pulkkinen, O. Rantalainen, E. Hollo, P. Ekvall, ingenjörerna K. Lappe, E. Pyhälä, G. Segerström, E. Ingman och E. Wahlforss, samtliga från Helsingfors samt fil. mag. U. Segerman (Kuopio), fil. mag. K. E. Ekholm och ing. T. Almberg (Åbo) och apotekar F. W. Finnberg (Storkyrö). Då medlemsantalet år 1919 utgjorde 161 och 4 under det sista året avgått, utgöres vid ingången av 1921 samfundets medlemsantal av 177, varav 106 äro bosatta i Helsingfors och 65 i landsorten, medan 6 för närvarande hava sin verksamhet utomlands.

Samfundets tidskrift, för vars utgivande ett statsanslag om Fmk 4,000 erhållits, har under år 1920 omfattat 196 sidor.

Över samfundets förhandlingar hava regelbundna referat ingått i 3 av huvudstadens dagliga tidningar. I skriftutbyte har samfundet stått med samma föreningar som förut.

Funktionärer under året hava varit:

Ordförande: H. Ramsay.

Viceordförande: J. Östling.

Suppleanter i styrelsen: L. W. Öholm och W. Brofeldt.

Kassör: E. Tomula.

Revisorer: E. Schröder och S. Siintola.

Revisorssuppleant: J. Wasastjerna.

Sekreterare och redaktör för „Meddelandena“: Undertecknad.

Bertil Nybergh.

Möte. — Kokous.

9. II. 1921.

§ 1. Ordföranden dr *J. Östling* öppnade mötet med ett kort andragande, vari han tackade för det honom visade förtroendet. Tal. emotsåg att det kommande året skulle präglas av intresserat och framgångsrikt arbete.

§ 2. Till nya medlemmar intogos ing. J. Lagerblad, Helsingfors, föreslagen av dr Palmén och dr Ramsay, fil. mag. Th. Brenner, Helsingfors, föreslagen av fil. mag. Brofeldt och Siintola samt apotekar Fritsch, Hvittis, föreslagen av mag. Lydén och dr Östling.

§ 3. Under ordförandeskap av dr *Bredenberg* upplästes revisionsberättelsen, varefter samfundet beviljade sin styrelse och kassör full ansvarsfrihet för år 1920.

§ 4. Ing. *K. Lappe* refererade resultaten av de *förgasningsförsök med estnisk oljeskiffer*, som utförts vid Helsingfors stads gasverk, i förhoppning att i denna vårt sydliga grannlands naturrikedom finna en ersättning för stenkolk. Vid skiffrens torrdestillation bildas gas av högt förbränningsvärde; på gasutbytet verkar däremot skiffrens högre askhalt synnerligen oförmånligt, detta särskilt vid det retortsystem, som begagnas vid stadens gasverk. Tal. relaterade så försök, som i samma syfte utförts av andra gasverk och yttrade till sist som sin åsikt, att gasframställning ur estnisk oljeskiffer icke löner sig, då dessutom de nedåtgående kolprisen möjliggöra en billigare anskaffning av stenkolk för gasverkens behov. — Ordf. tackade för meddelandet. Oljeskiffrens tekniska möjligheter blevo *härefter* föremål för livlig diskussion, vari deltog prof. *Aschan*, dr *Östling*, ing. *Pyhälä*. ing. *Lappe*, lektor *Aschan* och mag. *Sundgren*. Prof. *Aschan* påpekade

bl. a. att skiffern är starkt syrehaltig och frågade huruvida gasen vid analys visat hög kolsyrehalt. För övrigt ansåg tal. att man ännu visste för litet för att man med säkerhet kunde yttra sig om skiffrens användning, även såsom bränsle — man kunde ju tänka sig ett tillgodogörande av askans Al-halt. Ing. *Lappe* genmälde att någon analys ej utförts å gasen, medan mag. *Sundgren* framhöll att bestämningar av gasens bränslevärde (ända till 4,500 kal.) visat att kvaliteten nog var god. Ytterligare meddelade tal., som svar å en av ing. *Pyhälä* uttalad förmodan att destillation å fyndorten vore fördelaktigare än export, att i Estland redan grundats anläggningar för destillation av skiffern.

§ 5. Tri *Toivonen* jätti tiedonannon *syklisiä B-keto-happoja* koskevista tutkimuksistaan. Puh. aikoo myöhemmin julkaista lähempiä tietoja näistä yhdistyksistä. Puheenj. kiitti esitelmästä. — Efter föredraget uppstod diskussion om strukturens inverkan på organiska föreningars egenskaper. I diskussionen deltog förutom föredr., prof. *Aschan*, dr *Östling*, mag. *Nordström* och mag. *Nybergh*.

§ 6. Prof. *Aschan* lämnade ett meddelande om de av honom upptäckta *kolofensyrorna*. Meddelandet kommer att publiceras. — Här-efter vidtog en kort diskussion, vari deltog prof. *Aschan*, ing. *Pyhälä* och dr *Virtanen* och vari bl. a. även möjligheterna att rena kolofonum genom vattenångdestillation berördes.

§ 6. Dr *Östling* lämnade ett referat om *heliumgasens användning* för fyllning av luftballonger. Denna gas, vilken endast är c:a dubbelt tyngre än vätgasen, men framom denna har fördelen att vara obrännbar, ansågs tidigare vara mycket sällsynt. Man har emellertid i Amerika i gas som utströmmat ur jorden, påträffat betydande mängder helium, vilken på lämpligt sätt renas från övriga ingående beståndsdelar och sedan finner användning för fyllning av luftskepp o. dyl.

§ 7. Vid mötet närvaro 28 av samfundets medlemmar.

Yhteenveto Suomen Kemistiseuran tileistä v. 1920.

<i>Tulot.</i>	
Saldo 1 p:nä tammik. 1920	22: 76
Jäsenmaksut	3 170: 38
Valtioapu	4 000: —
Tiedonantojen tilausmaksut	120: —
Korkoja	73: 04
	7 362: 42
	Smk. 7 386: 18
<i>Menot.</i>	
Tiedonantojen painatus	v. 1919 481: 80
	v. 1920 1 377: 90
	1 859: 70
Kokousilmoitukset ja kutsukortit	v. 1919 175: 50
	v. 1920 460: —
	635: 50
	Siirto 2,495: 20

	Siirto 2,495: 20
Virkailijain palkkiot	v. 1919 600: —
	v. 1920 700: —
	1 300: —
Jäsenmaksujen keräys ja tiedonantojen jakelu	419: 70
Kuittikirjain painatus	231: 10
Chemiker Zeitung	56: —
Vahtimestarin palkkio	75: —
	781: 80
Saldo 31 p:nä jouluk. 1920	2 809: 18
	Smk. 7 386: 18

Helsingissä 2 p:nä tammik. 1921.

E. S. Tomula.

Revisionsberättelse.

Undertecknade, utsedda att granska Finska Kemistsamfundets räkenskaper för år 1920, hava efter fullgjort värv funnit, att böckerna äro omsorgsfullt förda samt att utgifterna överensstämma med oss företedda verificat, och få vi föreslå full ansvarsfrihet för bestyrelsen för det gångna året.

Helsingfors den 5 januari 1921.

Erik Schröder.

Sipi Siintola.

Möte. — Kokous.

9. III. 1921.

§ 1. Till ny medlem i samfundet intogs fil. mag. *N. Puranen*, Hangö, föreslagen av fil. mag. *Havulinna* och *Nybergh*.

§ 2. Behandlades ett från Kemistsamfundet i Åbo anlänt brev, enligt vilket nämnda samfund beslutit ansluta sig som ordssektion till Finska Kemistsamfundet. Ordf. uppläste förslaget till ordningsstadgar för Åbo-samfundet, vilka insänts i och för stadfästelse jämlikt § 2 i Finska Kemistsamfundets stadgar. Efter en kort diskussion hänsköts frågan till styrelsen.

§ 3. Fil. mag. *J. Wasatjerna* höll föredrag om *atombyggnad och ljusbrytning*. Föredraget utgjorde ett sammandrag av de undersökningar tal. utfört och vilka publicerats som licenciat-specimen, samt av en del nya slutsatser, vilka komma att publiceras i Översikt av Finska Vet. soc. förhandlingar. — Ordf. framförde Samfundets tack för det intressanta föredraget. I den härpå följande diskussionen deltog föredr., dr *Östling* och mag. *Sihvonen*. Viimemainittu painosti erikoisesti että valenssikvanttien avulla tullaan samaan tulokseen atomirakenteeseen nähden kuin esitelmöitsijä liuoksien valontaittamiskykyä koskevien tutkimustensa kautta on tullut. Niinikään puh. huomautti siitä, että hän jo viime keväänä ilmestyneessä seuran

juhlajulkaisussa oli esittänyt seikkoja, joista käy ilmi, että konsentroidutkin liuokset ovat jonisoituneessa tilassa.

§ 4. Ins. *Pyhälä* jätti tiedonannon *Vesihöyrytislauksesta*, tri *Virtasen* aikaisemmin Seuran tiedonannoissa julkaistujen tutkimusten johdosta. Esitelmä julkaistaan kemistiseuran »Tiedonannossa». Esitelmaa seurasi erittäin vilkas keskustelu, johon ins. *Pyhälä*, tri *Virtanen*, prof. *Aschan* ja maist. *Nordström* ottivat osaa.

§ 5. Vid mötet närvaro 24 av samfundets medlemmar.

Berättelse över Åbo Kemistsamfunds verksamhet under år 1920.

I slutet av år 1919 väcktes bland ett antal kemister i Åbo förslag om bildande av en kemistförening på orten. Sedan man vid en privat sammankomst av några för saken intresserade personer tyckt sig kunna konstatera att möjligheter förefunnos för bildande av en sådan sammanslutning, beslöt man till den 13 dec. sammankalla ett konstituerande möte, för vars hållande prof. Wahl välvilligt ställde Åbo Akademis kemiska lärosal till disposition.

Mötet, vid vilket 16 personer närvaro, öppnades av prof. Rindell, som framlade förslaget om bildande av ett kemistsamfund i Åbo, vilket enligt initiativtagarnas mening skulle utgöra en sammanslutning av alla dem, som i Åbo med närmaste omnäjd voro intresserade för den kemiska vetenskapen och dess tillämpningar samt för ett utbyte av tankar och åsikter i kemiska frågor. Prof. Rindell meddelade vidare att man tänkt sig att samfundet i Åbo skulle utgöra en filial av Finska Kemistsamfundet, som har sitt säte i Helsingfors.

Mötet mottog det framförda förslaget med tillfredsställelse och beslöt tillsätta en interimsstyrelse, som med Finska Kemistsamfundet skulle underhandla om möjligheterna för en anslutning till detta som filial och som dessutom fick i uppdrag att inkomma med förslag till stadgar för den blivande filialen i Åbo. Intill dess att samfundet i Åbo bleve anslutet som filial till Finska Kemistsamfundet skulle detsamma existera som självständig sammanslutning av kemiskt intresserade personer i Åbo med omnäjd.

Till ordförande i samfundets interimsstyrelse utsågs prof. A. Rindell, till viceordf. prof. W. Wahl och till sekreterare och kassör fil. kand. F. W. Klingstedt samt till styrelsesuppleanter dr A. E. Sandelin och mag. G. K. Bergman.

Vid mötet den 22 jan. 1920 antogs med smärre ändringar ett av styrelsen framlagt förslag till stadgar för filialen, vilket sedermera sändes till Kemistsamfundet i Helsingfors i och för granskning. Förslaget har emellertid ej vunnit Finska Kemistsamfundets godkännande. Då samfundet i Åbo av Finska Kemistsamfundet, som under år 1920

ändrat sina stadgar, ehuru det ännu icke erhållit vederbörlig stadfästelse av dem, tillsvidare icke fått del av lydelsen av dessa nya stadgar i sin helhet, har samfundet i Åbo hittills icke varit i tillfälle att definitivt besluta om sin anslutning som filial till Finska Kemistsamfundet.

Samfundet har under årets lopp, konstituerande mötet inberäknat, sammanträtt 7 gånger. Mötena hava i regel hållits tredje torsdagen i månaden och har samfundet genom prof. Wahls tillmötesgående beretts tillfälle att sammanträda i Åbo akademis kemiska auditorium. — I medlet av maj företogs en exkursion till Pargas Kalkbergs A.-B:s industriella inrättningar, varvid samfundets medlemmar under direktör Sarlins, ingenjörerna Kahelins och Arppes ledning sattes i tillfälle att bese såväl kalkbruket som cementfabriken och kraftcentralen med tillhörande administrationsbyggnader.

Mötesprogrammen hava upptagit följande 9 föredrag:

W. Wahl: Kemins utveckling i samband med krigsindustrin.

A. E. Sandelin: Margarinet, dess egenskaper och framställning.

F. W. Klingstedt: Om krigsårens tvåttillverkning och tvättmedel-surrogat.

T. Nybergh: Neubergs teori för den alkoholiska jäsnigen.

W. Qvist: Framställning av svavel under krigsåren i Tyskland.

W. Wahl: Bestämning av elementens atomvikter med tillhjälp av kanalstrålar och upptäckten av nya isotoper.

E. Kahelin: Om av staten planerad svavelsyre- och superfosfot-tillverkning.

W. Wahl: Nya undersökningar angående elementens isotopi.

A. Rindell: Sulfaters bildning på biologisk väg och användning av svavel i jordbruket.

Vidare ha vid mötena förekommit ett par kortare meddelanden och demonstrationer. — Mötena ha under årets lopp besökts av i medeltal halftannat tiotal medlemmar, varvid deltagarantalet varierat från 10—25 medl.

Vid årsskiftet utgjorde antalet medlemmar 34, av vilka 30 voro bosatta i Åbo stad och 4 i landsorten.

F. W. Klingstedt.

Kemistsamfundet i Åbo.

Protokoll fört vid Kemistsamfundets i Åbo möte den 3 febr. 1921. Ordet leddes av prof. A. Rindell. Närvarande voro 17 medlemmar.

§ 1. Protokollen från mötet den 22 april 1920 och den 11 dec. 1920 upplästes till justering och godkändes.

§ 2. Av sekreteraren upplästes en berättelse över samfundets verksamhet under år 1920. Berättelsen hade av sekreteraren lämnats till Finska Kemistsamfundets redaktör i och för publicering i Kemistsamfundets Meddelanden.

§ 3. Ordföranden meddelade att Kemistsamfundet i Åbo numera av Finska Kemistsamfundet fått emottaga sistnämnda samfundets förslag till nya stadgar och borde Åbosamfundet nu med beaktande av innehållet i Finska Kemistsamfundets stadgar uppgöra nytt förslag till ordningsstadgar för filialen i Åbo. Styrelsen ville föreslå att mötet skulle bemyndiga densamma att med ledning av diskussionen i frågan uppgöra förslag till stadgar för filialen och att av Finska Kemistsamfundet utverka godkännande av detta förslag. Beträffande inval av nya medlemmar i den till Finska Kemistsamfundet hörande filialen i Åbo borde enligt styrelsens förslag förfaras sålunda att ny medlem föreslås till inval i filialen av två till denna hörande ledamöter, varpå förslaget härom, sedan det vunnit filialens godkännande, genom filialstyrelsens försorg underställes Finska Kemistsamfundets i Helsingfors avgörande. Beträffande styrelsens sammansättning föreslogs att denna skulle bestå av ordförande, viceordförande, sekreterare, som därjämte skulle tjänstgöra som kassör, en ordinarie medlem och en suppleant.

Framhållande för- och nackdelarna av att samfundet i Åbo skulle ingå som filial i Finska Kemistsamfundet väckte prof. Wahl och dr Qvist i anslutning till förslaget om nya ordningsstadgars uppgörande frågan om samfundet i Åbo skulle vidhålla sitt beslut att som filial tillhöra Finska Kemistsamfundet eller om det måhända vore för Kemistsammanslutningen i Åbo fördelaktigare att bilda ett fristående samfund.

Efter kort diskussion beslöt mötet att samfundet i Åbo tillsvidare skulle ansluta sig som filial till Finska Kemistsamfundet. Mötet godkände ovan uppräknade av styrelsen gjorda förslag.

§ 4. Mötet skred så till val av styrelse för år 1921 och utsågos genom slutna omröstning till ordförande prof. W. Wahl, till viceordförande mag. G. K. Bergman, till sekreterare och kassör dr W. Qvist, till ordinarie medlem dr A. E. Sandelin och till suppleant prof. A. Rindell.

§ 5. Till ny medlem utsågs mag. Bertel Geitlin, Pargas, föreslagen av dr W. Qvist och mag. F. W. Klingstedt.

§ 6. Medlemsavgiften till Åbo filialen fastställdes enligt styrelsens förslag till Fmk. 10:— för åren 1920 och 1921, varjämte beslöts att Finska Kemistsamfundet själv skulle få verkställa inkasseringen av medlemsavgiften till detta samfund.

§ 7. Dr W. Qvist höll ett med intresse åhört föredrag om framställande av flytande kolsyra, varvid han ingående beskrev olika i bruk varande metoder för kolsyrans framställning, tillvaratagande, rening och komprimering samt lämnade uppgift över kolsyrepriset

och den inom landet förbrukade och producerade kolsyrekvantiteten under olika tidsperioder. Ordföranden tackade å samfundets vägnar föredragaren för det innehållsrika föredraget.

§ 8. Mag. G. K. Bergman redogjorde för en av Centrallaboratoriet utförd undersökning av ett under namn av *Thomasslagg* importerat och sålt bigödningsämne, som väckt uppmärksamhet till följd av sin låga såväl totala som citratlösliga fosforsyrehalt. Undersökningen, som omfattat fullständig analys av slaggen, hade givit vid handen att ämnet sannolikt var Martin-slagg.

I anledning av meddelandet yttrade sig prof. A. Rindell, som framhöll att man hos oss ej hade någon erfarenhet om värdet av Martin-slagg i jämförelse med Thomasslagg och att han ej heller av en engelsk specialist på området kunnat erhålla exakta uppgifter huru härmed förhöll sig. Prof. Rindell redogjorde ytterligare i korthet för olikheterna hos Thomasfosfaten och deras förhållande i åkerjorden.

Protokoll fört vid Kemistsamfundets i Åbo möte torsdagen den 3 mars 1921 under professor W. Wahls ordförandeskap och i närvaro av 15 medlemmar.

§ 1. Antogs stadgar för samfundet enligt ett av styrelsen uppgjort förslag och gavs i uppdrag åt sekreteraren att insända en avskrift av desamma till Finska kemistsamfundet för erhållande av sistnämnda förenings godkännande av desamma.

§ 2. Enär enligt de nyss antagna stadgarna styrelsen består av 5 personer kompletteras valet vid föregående sammanträde genom att professor E. Hägglund invaldes till medlem i samfundets styrelse.

§ 3. Till ny ordinarie medlem av samfundet invaldes ingenjör Jarl Enckell, föreslagen av mag. Bergman och prof. Rindell.

§ 4. Dr H. Dedichen höll ett föredrag om *atomstruktur* samt gav härvid en överblick över atom- och molekylbegreppets utveckling sedan långt tillbaka liggande tider och dröjde särskilt vid den moderna forskningen angående atomernas inre byggnad. — Prof. Wahl framförde samfundets tack till föredragaren och fäste vidare uppmärksamheten vid att bland nyare teorier angående atomstrukturen tvenne olika grupper kunna spåras, av vilka den ena ansluter sig till Thomsons arbeten med antagande av fasta elektroner, medan den andra står närmare Bohrs arbeten med antagande av rörlighet hos elektronerna kring atomkärnan.

§ 5. Dr A. E. Sandelin höll ett föredrag om *glycerinersättningsmedel* och framförde vilka olika förslag som i detta hänseende framkommit under krigsåren, speciellt i Tyskland, där glycerinbristen tydligen varit störst. Föredragaren antog dock att vid normala tidens inträde svårligen något ersättningsmedel skall visa sig konkurrenskraftigt gentemot glycerinet. — Prof. Hägglund meddelade i

anslutning till föredraget några personliga erfarenheter av tyska arbeten angående glycerinersättningsmedel. Särskild betydelse såsom glycerinersättningsmedel har glykol funnit i det att exempelvis nitroglykolen ej blott ersätter nitroglycerinet utan i vissa egenskaper t. o. m. överträffar sistnämnda förening. Huvudframställningen av glykol sker ur generatortogas eller gas ur koksugnar och bör glykolen kunna tillverkas så billigt att den under alla förhållanden kan konkurrera med glycerin.

Protokoll fört vid Kemistsamfundets i Åbo möte onsdagen den 16 mars 1921 under professor W. Wahls ordförandeskap och i närvaro av 14 medlemmar.

§ 1. Protokollet från samfundets möte den 3 mars 1921 upplästes och godkändes.

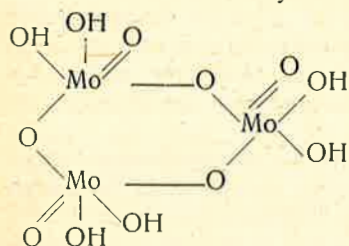
§ 2. Till ny ordinarie medlem i samfundet invaldes dr ing. *Lennart Forsén*, föreslagen av dr Sandelin och dr Qvist.

§ 3. Dr *L. Forsén* höll ett föredrag om *molybdänsyreföreningarnas konstitution*.

— Studerar man kritiskt, utan en förut fattad åsikt de arbeten som tidigare utförts angående molybdänsyrorna, finner man, att alla väl karakteriserade föreningar, som finnas till ett antal av 400—500, innehålla Mo_3 eller en multipel därav. Av denna anledning har man skäl att för den enklaste molybdänsyran, från vilken den s. k. ortomolybdaten härledas, antaga en bruttoformel $Mo_3 O_{12} H_6$, vilken finner stöd såväl i titreringar som i kristallvattenbestämningar med rena salter. — De s. k. metamolybdaten böra åter formuleras med Mo_{12} i molekylen och kan man lämpligen antaga $Mo_{12} O_{42} H_{12}$ såsom grundläggande syra för desamma, varvid dock endast 6 väteatomer i sistnämnda syra kunna utbytas mot metallatomer.

— Granskar man de teorier angående molybdänsyreföreningarnas konstitution, vilka basera på Werners koordinationsformler finner man, att desamma passa endast för vissa enklare föreningar. —

Genom att emellertid utveckla tidigare brukliga kedjeformler i en dimension för molybdänsyreföreningarna till två dimensioner i



ringform enligt närstående system, har emellertid föredragaren lyckats få till stånd en god systematik bland molybdänsyreföreningarna och samtidigt erhållit en teori, som synnerligen väl låtit använda sig som arbetshypotes vid av föredragaren utförda experimentella undersökningar. —

Den tidigare nämnda metamolybdänsyran, vilken vid kokning med saltsyra uppkommer ur den vanliga molybdänsyran, har föredragaren tänkt sig som en kondensations-

produkt av 4 molekyler vanlig molybdänsyra, varvid en molekyl skulle intaga ett centralläge och binda de tre övriga molekylerna, en uppfattning som även stödes av särskilda fakta. — Även de komplexa molybdänsyreföreningarna, av vilka 3 olika grupper finnas, kunna enkelt härledas ur föredragarens formler. — Föredragaren hade även försökt tänka sig molekylens byggnad i rymden och kunde i anslutning till Werners bekanta oktaederformel molybdänsyrorna åskådliggöras dels genom en oktaeder, dels genom en kombination av en oktaeder och en rombdodekaeder. — Professor Wahl framförde samfundets tack till föredragaren varefter en diskussion utspann sig mellan föredragaren, prof. Rindell, prof. Wahl och mag. Bergman, berörande bestämningen av kristallvatten i molybdänsyreföreningarna, isomeriförhållandena hos de sistnämnda ävensom molybdänsyrornas dissociationsgrad och desamma titrering.

Humocerinsyra, en beståndsdel i torv.

Meddelande vid Finska kemistsamfundets möte den 14 april 1921.

Av *Ossian Aschan*.

Kärrtorven, denna mer eller mindre mörkfärgade substans, vilken utgör sönderdelningsprodukten av växtämnen, till en mindre del också animaliska rester, representerar en mycket brokig blandning, vari humussubstanserna äro de övervägande. Utan att här ingå på de sistnämnda, kan här endast omnämnas, att de nyaste, för en endast ett par månader publicerade undersökningarna av *Franz Fischer* hava givit vid handen, att humusämnena icke äro sönderdelningsprodukter av de multnande växtdelarnas cellulosa, utan av deras ligninbeståndsdelar. Ur en serie under de par senaste åren utförda undersökningar av den inhemska torven meddelas härmed några iakttagelser över en som det förefaller allmän beståndsdel i detta råmaterial.

Närmast påkallar naturligtvis bränttorven intresse, på grund av sin halt av lätt brännbara ämnen. Mina försök hava här, liksom tidigare beträffande en del andra naturprodukter av organisk natur, också varit inriktade på att förädla ur torven utvinnbart organiskt material, för att tillvarata dem före förbränningen. Därvid har extraktionen med lämpliga lösningsmedel närmast kommit ifråga.

Redan vid en ytlig granskning av många torvprov av äldre datum finner man att de förete andelar, vilka genom sin mörkare

färg, tätare beskaffenhet och större brännbarhet tilldraga sig uppmärksamhet. Vanligen ligga de som linsformiga knölar, i många fall även såsom särskilda relativt tunna skikt uti den porösare huvudkontingenten av torven. Dessa partier låta sig endast med svårighet söndersmulas utan användning av kraftig påverkan. Kniven tränger endast med svårighet genom dem, och den kvarlämnar en tät, mer eller mindre glänsande yta efter snittet. Jag har undersökt för få av våra verkliga brännortvkärr för att kunna uppgiva, om dessa tätare partier, vilka redan till sin beskaffenhet närma sig de yngre brunkolen, förekomma i alla dyliga kärr, och i relativt större mängder. Den betydligare tätheten och specifika vikten beror icke på fint fördelade oorganiska ämnen. Askhalten understiger i de fall jag undersökt 10 % och går ej sällan ned till 6. à 7 %.

Extraheras dessa partier med lämpliga organiska lösningsmedel vid högre temperatur — benzolkolväten ha visat sig lämpligast — så upplösas rätt betydliga mängder, ända till 15 %, av den organiska substansen. Redan av lösligheten framgår att denna substans, som kan benämnas *torv-vax*, icke är av bituminös natur i vanlig bemärkelse. Den består huvudsakligen av produkter, vilka vid destillation i vakuum giva rikligt med paraffiner, delvis fasta, men även produkter med sur karaktär destillera därvid över. Närmast torde den komma ozokeriten. Med stor lätthet kan man ur det direkt erhållna extraktet vid behandling med alkoholiskt kali komma till en produkt av sammansättningen $C_{19}H_{34}O_2$, vilken i alldeles rent tillstånd är vit, men vanligen äger en svagt mörk nyans. Smältpunkten ligger vid 72—73° och stiger vid upprepad kristallisation, lämpligast ur alkohol, vari den är svårslöslig även i köld i fina nålar eller blad. Då den innehåller något aska, löses den före omkristallisationen i isättika och utfälles med vatten. Goda lösningsmedel, vari den är svårslöslig, äro även metylalkohol och petroleometer, som avger den i färglösa kristaller. Den är en mycket svag syra, så att salterna lätt hydrolyseras av vatten. Genom den kolloidala ammoniakaliska lösningens utfällning med silvernitrat erhållas icke fällningar, vilka representerade ett normalt sammansatt silversalt.

Syran har erhållits från de tre olika torvprov vilka tillsvidare blivit undersökta. Smältpunkten är hos alla lika och analyserna

stämma, om syran är ren, på ovanstående formel. Här anföras ett par analyser:

0,1193 g subst. gav 0,3394 g CO_2 och 0,1236 g H_2O ;
0,1119 g " " 0,3170 g " " 0,1171 g " .

Ber. för $C_{19}H_{34}O_2$:		Funna	
C 77,42 %		I. 77,59 %	II. 77,26 %
H 11,65 "		11,59 "	11,71 "

Föreningen, vilken jag kallar *humocerinsyra* (ur humus och cera = vax) är omättad och reagerar genast med *Baeyers* reagens (sodalkalisk $KMnO_4$ — lösning). Den visar icke kol-esterins färgreaktioner. Med den mättade lignocerinsyran, som äger formeln $C_{24}H_{48}O_2$ och smälter vid 80—81° är den icke identisk.

Som en egendomlighet kan tilläggas, att extraktet av de undersökta torvproven, sedan lösningsmedlet avdunstats på vattenbad, i värme visar samma angenäma lukt, som utgör den väsentliga aromen i röken från ett brinnande kärr.

Vesihöyrytislauksesta.

E. Pyhälä.

Mietelmä esitetty Suomen Kemistiseuran kokouksessa 9 p maalisk. 1921.
A. I. Virtasen samannimisen esitelmän johdosta 9 p marrask. 1920.

Tämän vuoden tiedonantojemme ensimmäisessä numerossa löydämme *Virtasen* esitelmän painettuna. Se on monessa suhteessa mielenkiintoinen ja ansaitsee tulla lähemmän käsittelyn ja tarkastuksen alaiseksi.

Esitelmä koskettelee pääasiallisesti uutta, n. k. „tislaukskonstanttia“, joka esitelmöitsijän mukaan on kullekin hapolla karakteristinen konstantti, tapoja sen määrittämiseksi *Wiegnerin* mukaan sekä myös sen merkitystä varsinkin rasvahappojen kvantitatiiviselle analysille. — Lienee paikallaan heti alussa korjata *Virtasen* käsitys, ettei yhtenäisiä tutkimuksia olisi tehty rasvahappoja niiden vesi tai ruoka- y. m. suolaliuoksista vesihöyryillä tislamalla, ei pidä paikkaansa. Tällaisia töitä ovat suorittaneet m. m. *Kablukow*, *A. Salomonoff* ja *A. Gatin* (*Zeitschr. f. phys. Chemie* 46 (1903) 399 ja *M. Roloff* (*Zeitschr. f. phys. Chemie* 11 (1893) 22.

Ennen kuin käymme käsiksi varsinaiseen mietelmä aiheeseen mainittakoon että vesihöyrytislauksia yleensä voidaan suorittaa seuraavasti:

1) Tislaamalla aineen vesiliuosta, jolloin poistuvat höyryt voivat olla tavallista kyllästytettyä tai jossain määrin ylikuumennettuja höyryjä.

2) Johtamalla joko kyllästytettyä tai tulistettua vesihöyryä aineen vesiliuoksen lävitse joko tavallisessa paineessa, paineen alla tai tyhjiä käyttäen.

3) Johtamalla vesihöyryä puhtaan aineen lävitse mom:ssa 2 mainituilla tavoilla ja olosuhteissa.

4) Johtamalla tulistettua vesihöyryä aineen lävitse mom:ssa 2 mainittuja olosuhteita noudattamalla.

5) Johtamalla tulistettua vesihöyryä aineen lävitse siten, ettei tislauksessa todellisessa merkityksessä lainkaan synny, vaan saadaan aineseksesta eri aineosat tulistetun vesihöyryvirran mukana mekanisesti poistetuiksi, lajiteltuina näiden aineosien viskositetien sulamislämpöasteiden y m. ominaisuuksien mukaisesti.

Neljää ensimmäistä menetelmää käytetään sekä teknikassa, eteristen öljyjen y. m. eristämiseksi, että myös laboratoriossa. Viidenneksi mainitusta työtavasta ei vielä ole kirjallisuudessa mainittu. Sitä on tämän kirjoittaja käyttänyt eristämään naftassa löytyviä hiilivetyjä luonnon tilassaan s. o. etteivät nämä höyryiksi ole päässeet muuttumaan.

Seuraavassa koetamme kohta kohdalta syventyä *Virtasen* esittämien tieteelliseltäkin kannalta varsin houkutteleviin asioihin ja mietteisiin, saadaksemme selvyyttä niin hyvin esitelmöitsijän selvinä pitämiin väitteisiin kuin myöskin hänelle vielä selvittämättä jääneille seikoille.

Virtasen ensimmäisen kokeen nojalla saamme kun 1 ccm n_{20} NaOH vastaa 0,003 gr etikkahappoa että 100 ccm:ssä liuosta oli titrauksen perusteella $25 \times 0,003 = 0,075$ gr eli 0,075 % etikkahappoa. Tislausten mukana oli titrauksen mukaan ylitislautunut $3,4 \times 0,003 = 0,0102$ gr eli 13,6 % liuoksen koko etikkahappomäärästä. Tislauspulloon oli siis jäänyt $100 - 20 = 80$ ccm liuosta joka sisälsi lopun haposta eli $0,075 - 0,0102 = 0,0648$ gr etikkahappoa eli 86,4 % alkuperäisestä happomäärästä. Jos nyt laskemme *Wiegnerin* kaavan mukaan niin saamme tislaukskonstantiksi:

Vesimäärä tislauksen alussa $x_1 = 100 - 0,075 = 99,925$ gr eli 99,925 %
 " " lopussa $x_2 = 80 - 0,0648 = 79,935$ " eli 99,919 %
 Happomäärä " alussa $y_1 = 0,075$ gr = 100 % koko happomäärästä eli 0,075 % liuoksesta
 " " lopussa $y_2 = 0,0648$ gr = 86,4 % koko happomäärästä eli 0,081 % liuoksesta

I. Todelliset painomäärät happoliuoksessa huomioon otettuina II. Todelliset prosenttimäärät happoliuoksessa huomioon otettuina

$$K = \frac{\log 0,075 - \log 0,0648}{\log 99,925 - \log 79,935} = 0,654 \quad K = \frac{\log 0,075 - \log 0,081}{\log 99,925 - \log 99,919} = -0,03$$

III. Todelliset prosenttimäärät happoa yksinänsä ja todelliset prosenttimäärät vettä erikseen.

$$K = \frac{\log 100 - \log 86,4}{\log 99,925 - \log 79,935} = 0,654$$

Kun otamme huomioon että nyt ei ole tislattu puolet kuten kaava johdettaessa on edellytetty, niin näemme että II mom. muk. saamme K^{lle} negatiivisen arvon. Että näin ei ole saatu mom. I johtuu siitä että jäännöksen happomäärä grammoissa täytyy olla pienempi alkuperäistä happomäärää, joten sis K^n arvo jää positiiviseksi ja tässä tapauksessa satunnaisesti *Wiegnerin* löytämän arvon kanssa yhtäpitäväksi. Jos tislauksista olisi jatkettu 50 %, näyttää sängen luultavalta, että K^{lle} olisi saatu toinen arvo mom. I mukaan, mutta kenties *Wiegnerin* kanssa yhtäpitävä arvo mom. II mukaan. Mitä esittämäni mom. III tulee, on huomattava, että kaavaa johdettaessa on erikoisesti painostettu, että K^n arvon määrääminen tapahtuu vesiliuoksesta vesihöyryllä tislamalla s. o., että molemmat yhdessä ylitislautuvat eikä siis vettä ja happoa ole edellytetty erikseen tislaantuvina, kuten esim. rasvahaposeoksien suhteen oli oletettu, että nim. rasvahapoista kukin seoksesta tislautuu aivan kuin löytyisivät ne yksin liuoksessa. Jos kaava olisi oikea, pitäisi kai olla saman tekevää, käytämmekö laskuisamme todellisia painoja vaiko näitä vastaavia prosenttilukuja. Sitäpaitsi täytyisi kaavan antaa saman arvon K^{lle} riippumatta kuinka suuri määrä tislattua kootaan, jos nim. tislaukskonstantti todellakin olisi jokin erikoinen aineen perusominaisuus. Että näin ei ole asianlaita, näemme *Virtasen* toisesta kokeesta. Sen mukaan saamme:

Vesimäärä	alussa	$x_1 = 199,6$	gr = 100	% eli	99,8	% liuoksesta
"	lopussa	$x_2 = 99,8$	" = 50	" "	49,9	" "
Happomäärä	alussa	$y_1 = 0,3996$	" = 100	" "	0,1998	" "
"	lopussa	$y_2 = 0,1965$	" = 49,2	" "	0,09825	" "

Laskemalla ylläolevista luvuista, samalla tavalla kuin edellisessä esimerkissä, siis huomioonottaen 1) todelliset painomäärät happoliuoksessa, 2) todelliset prosenttimäärät happoliuoksessa, 3) todelliset prosenttimäärät happoa yksinänsä ja todelliset prosenttimäärät vettä erikseen, saadaan kaikissa kolmessa tapauksissa K^{lle} sama arvo 1,02. Kaava siis nähtävästi edellyttää, että tislataan puolet kuten kaavaa johdettaessa on tehty.

Nyt voitaisiin tässä tapauksessa näyttää, ettei K^n arvoa ole saatu senvuoksi oikeaksi, että rasvahapoista on ylitislautunut kenties yksistään vaan voi happoa. Kun otamme huomion voi-hapon tislaukskonstantin $K = 1,91$ ja sen määrän rasvahappo-

seoksessa, kuin myöskin ylitislautuneen rasvahappomäärän, niin näemme, ettei 1:nen fraktio ole voinut olla pelkkää voi-happoa. Mahdollisesti se on ollut molempien seosta ja hyvinkin otaksuttavasti. Jos nyt laskemme *Wiegnerin* antamien tislauksen konstanttien mukaan, miten paljon voi-happoa ja etikkahappoa tuossa ensimmäisessä fraktiossa ylitislautui, saamme, jos x^{IIa} merkitsemme etikkahapon ja y^{IIa} voi-hapon prosenttimääriä

$$\begin{aligned} 0,66 \cdot x + 1,91 y &= 100 \cdot 1,02 \\ x + y &= 100 \end{aligned}$$

josta $x = 71,2 \%$; $y = 28,8 \%$. Kun liuoksen koko happomäärä oli 0,3996 gr tekisi 28,8 % tästä 0,11508 gr. Nyt on otettava huomioon että alkujaan oli voi-happoa ainoastaan 0,1056 gr eli 26,43 % koko happomäärästä. Siis jo 1:nen fraktion mukaan olisi poistunut enemmän voi-happoa liuoksesta kuin siinä alkujaan oli, mikä lienee mahdotonta.

Jos tislauksen konstantti todellakin olisi aineella ominainen vakio, olisimme varmasti saaneet tyydyttävät arvot laskemalla, sillä tiedämmehan että esim. puhtaissa korkeammissa rasvahapposeoksissa, joissa on 2 tai 3 komponenttia, helposti voimme laskea näiden prosenttimäärät seoksen sulamispisteen ja happoluvun nojalla, edellyttämällä että puhtaiden komponenttien sulamispisteet ja happoluvut ovat tunnetut. Samoin voimme raaka bentsoli- ja toluoli-tisleissä refraktiokonstantteita laskea puhtaan bentsolin ja puhtaan toluolin prosenttimäärät.

On siis jokseenkin selvää, ettei kysymyksessä oleva *Wiegnerin* tislauksen konstantti ole mikään aineelle ominainen vakio, vaan joku muu tislauksissa ilmenevä suure. Mikä tämä K^{IIe} saatu arvo oikeastaan on, selviää seuraavasta:

	Tislatti		Jäännös		Ylitislautunut happomäärä %:ssa koko happomäär.			Ylimennyt happomäärä kunkin tislauksen alussa olleesta kokonaishappomäärästä %:ssa	Liuoksen konsentraatio happoon näiden %:ssa alkuperäisestä liuosmäärästä	
	ccm $\frac{n}{20}$ NaOH	gr hap-poja	ccm $\frac{n}{20}$ NaOH	Gr happoja		Virtasen arvojen mukaan				
				Virtasen muk.	Todellisuudessa	Virtasen muk.	oli-pitän oilla			Todellisuudessa
I Fraktio	54,9	0,2031	67,10	0,24827	0,1965	45,00	45,00	50,8	50,8	0,1998
II "	26,2	0,0969	40,90	0,15133	0,09956	39,05	21,47	24,2	49,3	0,1965
III "	15,1	0,0453	25,80	0,0774	0,0543	36,65	12,37	11,3	45,5	0,0996
	96,2	0,3453				120,7	78,84	86,3	keskim. 48,53	

Jos laadimme *Virtasen* toisen kokeen mukaan saadut tulokset taulun muotoon, kuten hänkin on tehnyt, samalla huomioon ottamalla taulussa mainitut seikat, niin saamme seuraavan yleiskatsauksen.

Happoja seoksessa laskiessamme olemme keskimääräiseksi molekyylipainoksi ottaneet 74, sen vuoksi että I:ssä fraktiossa *Virtasen* mukaan voi-happoa suhteellisesti enemmän ylitislautui, joten alkuperäisen happoseoksen keskim. molek. paino 79,8 voidaan koko tislauksen ajaksi arvioida liian suureksi. Itse asiassa ei tällä seikalla ole suurtakaan merkitystä. On vielä huomattava että laskelmissa jäännöksen happomäärän grammoissa olemme saaneet vähentämällä fraktion mukana menneen happomäärän alkuperäisestä happomäärästä lähtien, jota *Virtasen* vastavia arvoja laskiessamme emme ole voineet tehdä, syystä että jäännösten happomääriä vastaavat ccm luvut ovat mainitut. Tästä eroavaisuus jäännöksen grammamäärissä, seikka joka ei vaikuta *Virtasen* antamiin lukuarvoihin muissa suhteissa.

Taulua tarkastaessamme näemme että ylitislautuneet happomäärät kunkin tislauksen alussa olleesta kokonaismäärästä %:ssa lausuttuna ovat jokseenkin konstanttiset, keskimäärin 48,53 %.

Tämä todistaa meille, että tislauksen meno on ollut konstanttinen, s. o. että ylimenneet höyrymäärät sekuntia ja tislauksen pullon poikkileikkausta, s. o. kiehumaa pinnan neliösenttimetriä kahden ovat keskimäärin olleet yhtäsuuret. Tällainen tilauksen kulku merkitään käytännössä tunti-kilogrammoissa tislauksittain olevan tislattavan ainepinnan neliömetriä kohden ja kutsutaan sitä "tislauksoefficientiksi" eli saksankielellä "Destillationskoeffizient".

Edellisestä käy siis selville, että *Wiegnerin* tislauksen konstantti on tavallaan n. k. tislauksoefficientti ¹⁾. Tämä vaihtelee "apparaturin", tislattavan ja tislattavien aineiden mukaisesti, eikä niin ollen voi olla mikään jollekin aineelle ominainen peruskonstantti eli vakio kuten esim. monet fysikaaliset konstantit ovat.

Jos edelleen tarkastamme ylitislautuneitten happomäärien %:lukuja kokonais happomäärästä, on näitten summa *Virtasen* mukaan 120,7 %, mikä on mahdotonta. Pitää olla 78,84 % jos $\frac{n}{20}$ — happomäärän laskemme ccm:sta joita kaikkiaan oli 122, sillä III:n fraktion jäännös 25,8 ccm = 21,14 % lisättynä 78,84 antaa 99,98 % eli pyörein luvuin 100. Tämän olisi myöskin voinut laskea ensimmäisen sarakkeen ccm summasta 96,2 ccm joka on 78,85 %.

Yhtä vähän kuin *Virtasen* taulusta laskematta selviäisi ylitislautuneitten happojen %-määrät yhtä vähän ne selviävät hänen laskelmistaan joissa etikkahappo on merkitty E^{IIa} ja voi-happo V^{IIa} . Jos ratkaisemme *Virtasen* osottamat yhtälöt, niin saamme

¹⁾ Tätä todistaa eritänkin *Virtasen* vesihöyrytislaukset aromatisilla ja hydroaromatisilla hapoilla.

$$E = 98,6 \text{ ccm } \frac{n}{20} \text{ vastaten } 0,2958 \text{ gr}$$

$$V = \frac{16,8 \text{ " " " } 0,0739 \text{ "}}{115,4 \text{ " " " } 0,3697 \text{ "}} = 92,5 \text{ } \%$$

Olimme jo nähneet taulusta että rasvahappoja oli ylitislautunut 86,3 % kokonaishappomäärästä. Tisleitten mukana ylimenneitten happomäärien laskemiseksi laaditut yhtälöt eivät siis ole oikeat, eivät edes oikein ratkaistut. Muuten olisi sopinut mainita miten ne ovat saadut.

Jos palaamme takaisin *Wiegnerin* kaavaan ja tarkastamme edelleen sitä johdettaessa lausuttuja väitteitä, niin saamme nähdä miten ne pitävät paikkansa. Esitelmöitsijä sanoo: jos $K = 1$ on kummankin komponentin suhde höyryssä sama kuin jällelle jääneessä nesteessä.

Pysähtykäämme tätä väitettä tarkastamaan. Toisessa kokeessa saatujen tulosten nojalla olimme laskemalla *Wiegnerin* kaavan mukaan saaneet K^{le} arvon 1,02, siis K hyvin lähellä arvoa 1, sopiva esimerkki käytettäväksemme.

Että kummankin komponentin suhde höyryssä olisi sama kuin jällelle jääneessä nesteessä, täytynee kai ymmärtää siten, että komponenttien painomäärä höyryssä eli oikeammin komponenttien suhde kondensoituneessa höyryssä eli siis tisleessä, on sama kuin jällelle jääneessä nesteessä, sillä muussa tapauksessa ei väite pidä paikkaansa kuten laskemalla helposti voimme todeta.

Jos g^{IIa} merkitsemme höyryn om. p. s. o. tilavuutta kuutiometreissä, jonka 1 kg höyryä täyttää kysymyksessä olevassa paineessa ja v^{IIa} kyllästetyn höyryn spesifistä tilavuutta, niin on

$$v = \frac{1}{g} \text{ Höyryn om. p. saamme kaavasta}$$

$$g = \frac{P}{T} \cdot \text{mol} \cdot 0,01605$$

jossa p merkitsee painetta $m/m:ssä$ Hg laskettuna ja T höyryn absolutista temperaturia. Kun kokeita suoritettaessa ei, ikävä kyllä, ole tehty havaintoja ylitislautumistemperatureista eikä vallinneesta ilman paineesta, voimme kai hyvällä syyllä olettaa ylitislautumisen tapahtuneen 100° C ja 760 m/m Hg paineessa.

Kun I:sen fraktion mukana ylitislautui $99,7969 \text{ gr}$ vettä ja $0,2031 \text{ gr}$ happoseosta niin saamme edellyttämällä happoseokselle esim. keskimääräisen mol. painon 81 (25 % etikka- ja 75 % voihappoa) että ylitislautuneet määrät höyrynä olivat seuraavat:

$$\begin{aligned} & \text{Vesi.} \\ & (\text{mol.} = 18) \\ g &= \frac{760}{373} \cdot 18 \cdot 0,01605 = 0,5865 \\ v &= \frac{1}{0,5865} = 1,7 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Rasvahapposeos.} \\ & (\text{Kesk. mol. p} = 81.) \\ g &= \frac{760}{371} \cdot 81 \cdot 0,01605 = 2,65 \\ \text{ja siis } v &= \frac{1}{2,65} = 0,377 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Tästä saamme että 100° C ja 760 m/m^3 paineessa Hg muodostaa 1 gr vettä 1700 ccm kyllästettyä höyryä ja siis 99,8 gr vettä 169660 ccm, sekä samoin 1 gr happoseosta 377 cm^3 kyllästettyä höyryä ja siis 0,2031 gr happoseosta 76,6 ccm.

Höyryssä olevien vesi- ja happohöyryjen suhde on siis $\frac{169660}{76,6} = 2214,8$. Jäännöksessä olevan veden ja happoseoksen suhde $\frac{98,8}{0,1965} = 507,9$. Kuten näemme on suhde höyryssä 4,3 kert.

suurempi kuin jäännöksessä. Jos taas laskemme tämän suhteen kondensoituneessa höyryssä, s. o. tisleessä, saadaan $\frac{99,8}{0,2031} = 491,3$,

s. o. mainittu suhde tisleessä ja jäännöksessä on melkein yhtä suuri. Jos laskemme tämän suhteen III:lle fraktiolle, on se tiisleessä 1,2 kert. eli 20 % suurempi kuin jäännöksessä ja jos tislausta olisi edelleen jatkettu olisi tämä suhde nähtävästi aina vaan suurentunut.

Me näemme siis että jos $K = 1$ on molempien komponenttien suhde tisleessä ja jäännöksessä aluksi (puoleen tislattaessa) yhtä suuri, mutta suurenee tislauksen jatkuessa aina sitä mukaa, kuta enemmän happoja on ylitislautunut. Liuoksen konsentraatio happoon nähden ei siis pysy muuttumattomana.

Esitelmöitsijän ensimmäinen koe soveltoi tarkastettavaksemme siinä tapauksessa että $K < 1$. Tällöin pitäisi *Wiegnerin* mukaan höyryssä mennä happoa suhteellisesti vähemmän yli kuin mitä liuoksessa on, s. o. veden ja hapon suhde tisleessä olisi suurempi kuin jällelle jääneessä liuoksessa. Tässä on otettava huomioon, että koetta tehdessä on tislattu aina 20 ccm, s. o. vain $\frac{1}{5}$ osa liuoksesta vaikka kaava edellyttää että olisi tislattava $\frac{1}{2}$ liuoksesta.

Jos laskemme mainitun suhteen höyryssä on se 5,2 kertaa suurempi kuin jäännöksessä ja kondensoituna 1,59 kertaa suurempi, s. o. yllä lausuttu *Wiegnerin* väite pitää paikkansa tuohon 20 ccm ylitislattuun määrään nähden. Jos tislausta olisi jatkettu 50 ccm, s. o. $\frac{1}{2}$ määrään on todenmukaista että olisi saatu aivan toisenlaiset arvot.

Yllä esitettyjen seikkojen perusteella voisimme siis väittää, ettei esitettyä menettelyä mitenkään voida käyttää rasvahappojen kvantitatiiviseen määräämiseen, vielä vähemmän kuta korkeampia ja mitä useampia happoja seoksessa löytyy.

Suolojen vaikutus vesihöyrytislauksessa.

Kuten jo alussa mainitsin, ovat useat tutkijat kokeilleet eri suolojen vaikutusta vesihöyrytislauksessa. Yleensä on huomattu ylitislautumis temperaturin kohonneen, josta on ollut se seuraus,

että ainetta on ylitislautunut suhteellisesti enemmän. Tämän ovat tutkijat selittäneet siten että suola (NaCl, KCl) liukenemattomana esim. puhtaaseen etikkahappoon on tämän vesiliuoksessa vaikuttanut alentavasti veden höyrynpaineeseen, josta on ollut seurauksena etikkahapon lisääntyminen höyryssä.

Roloff on havainnut että 28,3 % etikkahappoliuos, joka 742,2 mm paineessa kiehui 100,9° C ja antoi 21,4 % etikkahappoa höyryssä, alkoi kiehua vasta 102,39° C kun siihen oli lisätty 8,52 % Kcl jolloin höyryssä oli 26 % etikkahappoa. Samoin lisäämällä 7,07 gr KCl 61,2 % etikkahappoliuokseen kohosi kiehumapiste 191,9° C aina 103,93° C ja happopitoisuus höyryssä 49,2 % aina 55,1 %.

Kun nyt *Virtasen* mielestä kiehumapisteen kohoaminen ei yksistään näin tuntuvasti voisi muuttaa tislauksen kulkua koettaa hän etsiä tälle seikalle sopivampaa selitystä. Tässä mielessä on esitelmöitsijä suorittanut joukon mielenkiintoisia kokeita ja esittää mielipiteenään, että suolat vaikuttavat kohottavasti rasvahappojen adsorboitumiseen vastaavissa liuoksissa, sekä vertaa tätä happojen adsorboitumiseen verihiiileen, tällä laimeita happoliuoksia puisteltaessa. Nyt on kuitenkin otettava huomioon, että verihiiilellä y. m. sen kaltaisilla huokoisilla aineilla kuten luuhiiilellä, puhhiilellä, floridinilla „fullereridillä“, „frankonitillä“ j. n. e. on ääretömän suuri, pääasiallisesti n. k. houkoispinta-ala, jolla adsorboituminen tapahtuu synnyttäen vastaavia adsorbtiyhdistyksiä, jotka kauttaaltaan ovat pääasiallisesti fysikaalisia yhdistyksiä, ani harvoin ja silloinkin verrattain vähissä määrin puhtaasti kemiallista laatua.¹⁾ Löytyy nestemäisiä aineita, jotka myöskin voivat esiintyä määrätyissä tapauksissa adsorbentsioina, mutta näihin eivät kuulu mainitunlaiset suolaliuokset joista nyt on kysymys ja jotka luetaan puhtaasti kristalloideihin. Niinpä lausuu *Cassuto* kirjassaan „Der Kolloide Zustand der Materie“ nestemäisistä adsorbentioista: „Auch Flüssigkeiten können in gewissen Fällen als Adsorbentien funktionieren, natürlich aber nur in Hinsicht auf die Kolloiden Systeme, da man bei reinen Lösungen nur von der Verteilung der gelösten Substanz in den beiden Flüssigkeiten nach den entsprechenden Löslichkeitsgraden sprechen kann“.

Näin ollen ei voi olla kysymystäkään siitä että esitelmöitsijän suolaliuoksissa olisi tapahtunut adsorbtiio-ilmioita. Tämän huomaamme siitäkin että esitelmöitsijä lausuu „happo ikäänkuin työntyy pois vedestä ja senvuoksi poistuu eri tavoilla helpommin suolaliuoksista kuin puhtaasta vesiliuoksesta“. Tämä perustuu, kuten esitelmöitsijäkin sanoo, osaksi „happojen liukenevaisuuden pienenemiseen suolalisäyksen kautta“. Jos adsorbtiio-ilmioita

¹⁾ Katso „Zur Beurteilung der Entfärbungskraft einiger als Entfärber angewandter Mineralgele“ von *Ewald Pyhälä*. Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Kolloide. Heft 2. Band X. Dresden 1912.

olisi tapahtunut ei happo „ikäänkuin työntyisi pois liuoksesta“ vaan päinvastoin, syntyisi suuriakin vaikeuksia hapon eristämiseksi adsorboituneesta aineesta. Viimemainittu seikka onkin varsin karakteristinen tällaisille kolloidikemiallisille reaktioille.

Kun otamme avuksemme, kuten nyt on tapahtunut kolloidikemiallisia ilmiöitä, olisi meidän ensiksi otettava selville kolloidikemian perusprincipit ja perehdyttävä kolloidikemian terminologiaan. Tämä varsin nuori, vasta viimeisinä 15 vuotena täydellisesti kehitetty fysikalisen kemian tieteenhaara jonka saavutukset ulottuvat kaikille elämisen aloille niin luonnossa kuin teknikassa, kannattaisi meilläkin saada harrastajia, sitäkin suuremmalla syyllä kun naapureillamme, (ruotsalaisilla *The Swedberg* Upsalan Yliopistossa ja venäläisillä *P. P. von Weymarn* Pietarin Vuoriakatemiassa) on varsin kuuluisat tiedemiehensä tällä alalla.

Mitä rasvahappojen ylitislautumisen suolaliuoksista tulee, lienee itsestensä selvää, että se käy helpommin kuin jos ne olisivat veteen liuonneina, sillä liukenevaisuus sinänsä vaikeuttaa ylitislautumista. — Kun nyt m. m. liukenevaisuus veteen pienenee molekylipainon kasvaessa käy korkeampien rasvahappojen ylitislautuminen helpommin kuin alempien joten siis rasvahappojen täytyy seoksiensa vesiliuoksista ylitislaantua mainitussa järjestyksessä.

Studier i omvänd pinakolinomlagring. III.

Förberedande meddelande lämnat till Kemistsamfundets möte den 9 maj 1921.

Av *Bertil Nybergh*.

I avsikt att komplettera mina tidigare undersökningar över den omvända pinakolinomlagringen¹⁾ med ytterligare en alifatisk alkohol övergick jag till studiet av etyl-tert-amykarbinolens omlagringsförlopp. Redan vid framställningen av detta råmaterial gjorde jag emellertid iakttagelser av oväntat slag.

Alkoholen är ej förut framställd, däremot är motsvarande keton av ett flertal forskare undersökt och beskriven. *Wyschnegradsky*²⁾ har syntetiskt framställt den ur dimetyletylättiksyreklorid, *Lawri-nowitsch*³⁾, *Herschmann*⁴⁾ samt *Braun* och *Kittel*⁵⁾ omnämna

¹⁾ Finska Kem. samf. Medd. 1920, s. 98. 1921. s. 6.

²⁾ Ann. 178, 103 (1875).

³⁾ Ann. 185, 122 (1877).

⁴⁾ Monatsh. 14, 233 (1893).

⁵⁾ Monatsh. 27, 803 (1906).

den som huvudomlagringsprodukt av s-dimetyldietylpinakon, *Meerwein* ¹⁾ som enda omlagringsprodukt ur as-dimetyldietylpinakon.

Första portionen råmaterial framställdes ur s-dimetyldietylpinakon (Kahlbaum). Den i 50 % utbyte erhållna pinakolinen (Kp. 150—154°) reducerades därpå i eterlös. med Na och gav alkohol Kp. 166—168°, $d_4^{20} = 0,8567$ Fenylurethan bildas omedelbart.

Analys av alkoholen: 0,1575 subst. gav 0,1945 g H₂O och 0,4276 g CO₂.

Funnet: C = 74,04 % Ber.: C₈H₁₈O 73,77 %
H = 13,82 % 13,94 %

Andra portionen råmaterial framställdes ur as-dimetyldietylpinakon, ur vilken enl. *Meerwein* bättre utbyte pinakolin borde erhållas. Pinakolinen, Kp 149—152°, reducerades s. o., men gav nu alkohol kp 160—162°, $d_4^{20} = 0,8460$. Fenylurethan bildas ej ens efter 2 veckors stående.

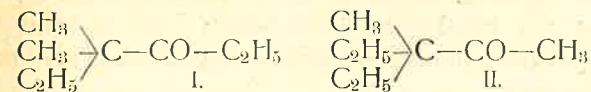
Här syntes sålunda föreligga två olika alkoholer, ehuru ketonerna ur vilka de framstälts enligt alla tidigare uppgifter i litteraturen anses för identiska. — Då denna konstitutionsfråga var av synnerlig vikt icke blott för denna undersökning, utan även för de tidigare nämnda författarnas arbeten, i det att deras tolkning av omlagringsförloppet eventuellt måste undergå en omändring, upptog jag till först denna fråga till närmare prövning.

Det visade sig nu att de ursprungliga ketonerna giva olika semikarbazoner, den ur Meerweins keton visar Smp 98° ²⁾, den ur Lawrinowitsch' Smp 165°. Också bildningshastigheterna äro mycket olika. Den förra erfordrar för sin bildning minst en dag (vid 60°—70°), ³⁾ den senare är färdigbildad redan efter 1—2 timmar. Även vad löslighetsförhållandena beträffar skilja sig karbazonerna från varandra: den högre smältande är den mindre lösliga i olika lösningsmedel. — De erhållna alkoholerna återbilda vid oxidation utgångspinakolinerna.

¹⁾ Ann. 396, 254 (1913).

²⁾ ³⁾ Jfr. även Ann. 396. 252 (1913).

Av ovanstående framgår att de två ketonerna icke gärna kunna vara identiska. De äro snarare *två isomera pinakoliner* C₈H₁₆O, Meerweins keton antagligen I, Lawrinowitsch' II ¹⁾



Formlerna, som tillsvärdare grundats på kokpunktsförhållanden och semikarbazonernas egenskaper ²⁾, komma av mig att yttermera bevisas, även genom syntes.

Utforskandet av denna konstitutionsfråga bragte ännu en annan sak av intresse i dagen: vid omlagring av symmetrisk pinakon (Lawrinowitsch) och asymmetrisk pinakon (*Meerwein*) utgöres resultatet *icke* av *enhetliga* produkter, som tidigare antagits utan av en blandning isomerer. ³⁾ Vid semikarbazonframställning erhålles nämligen efter fraktionerad kristallisation.

Av Meerweins keton (efter-fraktion kp. 154°) Semik. Smp. 162°
Av Lawrinowitsch keton (förfrakt. kp. 150) Semik. Smp. 90°—100°

I båda fallen utgör dock den ingående isomera pinakolinen endast en bråkdel, högst 1/10 av hela omlagringsprodukten.

De teoretiska slutsatser, som av samtliga dessa resultat kunna dragas skola i detta förelöpande meddelande förbigås. Nämnas må endast, att mina iakttagelser bättre än de tidigare författarnas stå i samklang med metyl- och etylgruppernas dock rätt lika affinitetsanspråk och vandringslätthet. —

Vad åter de båda *pinakolinalkoholernas* omlagring beträffar, så har det visat sig, att den, i likhet med övriga av mig undersökta pinakolinomlagringar, synes förlöpa över estrar som mellanprodukter. Omlagringsresultatet åter utgöres: ur alkohol 166—168° huvudsakligen av ett omättat kolväte C₈H₁₆ kp.

¹⁾ Man kunde även tänka sig att de två semikarbazonerna vore geometriskt isomera föreningar av *samma* keton (jfr. Propylaldehyd, *Nef. Ann.* 335, 202 (1904). Häremot talar dock ketonernas (och resp. alkoholers) olika förhållande i övrigt.

²⁾ Särskilt bildningshastigheten. Jfr. bl. a. Stewart. Journ. chem. Soc. 87, 185 (1905).

³⁾ Jfr. Litt. not 2—6 sid.

113°—114,5, ur alkohol 160—162° av 113°—114,5° och 114,5—117°. Då oxidationen av dessa (med alk. KMnO_4 -lösn.) stött på oväntade svårigheter, i det att de väntade enkla ketonerna (aceton o. a.) icke kunnat påvisas, kan ännu intet med säkerhet yttras om kolvätenas konstitution. En utredning härav, dels genom oxidation med större mängder, dels genom syntes, är under arbete.

Helsingfors. Univ. Kem. lab.