

XXX årg.

N:o 3—4

XXX vuosik.

1921

**FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN**

**SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA**

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets och Kemiska Sällskapets i Åbo möten. — Stadgar för Finska Kemistsamfundet. — Edvard Hjelt †. — Några syror diffusion i vattenlösning. — Om bicyklopentanonderivatens egenskaper. — Undersökning av oxalsyrans fotolys i närvaro av uranylalter. — Om det analytiska bedömandet av tomasslagg.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran ja Turun Kemistiseuran kokoukset. — Suomen Kemistiseuran säännöt. — Edvard Hjelt †. — Muutamien happojen diffusion vesiliuoksessa. — Bisyklopentanoni johdannaisien ominaisuuksista. — Tutkimus oksalihapon fotolysista uranyli-suolojen läsnäollessa. — Tuomaskuonan analytisestä arvostelemisesta.

HELSINGFORS — HELSINKI
FINLAND — SUOMI

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

ÅRGÅNGARNA XXVIII—XXX VUOSIKERRAT

1919—1921

HELSINGFORS — 1922 — HELSINKI

<i>Pyhala, E.</i> : Vesihöyrytislauksesta	1921,	39
<i>Qvist, Walter</i> och <i>Backman, Albert</i> : Svavelbestämning i kis och kisbränder	1919,	71
<i>Ramsay, Henrik</i> : Den kemiska industrin och vår framtida handelspolitik	1920,	179
" " Sjömalmsbävningen i Finland	1921,	1
<i>Sandelin, A. E.</i> : Undersökning av hushållstväl	1920,	103
<i>Sihvonen, Väinö</i> : Lämpökemiallisia havaintoja	1920,	18
<i>Stigell, R.</i> , och <i>Geitlin, Bertel</i> : Absorptionsförsök med sphagnumtorv	1920,	84
<i>Söderlund, Per</i> : Något om kalciumkarbidprocessen	1920,	29
<i>Toivonen, N. J.</i> : Esterikondensation reaktiomekanismista	1920,	145
" " Bisyklopentanoni-johdannaisten ominaisuuksista	1921,	79
<i>Tomula, E. S.</i> : Empirinen ja exaktinen analytika	1919,	97
" " Lisiä antimonin analytikaan	1920,	124
" " ja <i>Borenius, Greta</i> : Tuomaskuonan analytisesta arvostelemisestä	1921,	97
<i>Wasastjerna, Jarl. A.</i> : La correspondance du volume atomique dans la théorie des électrons	1920,	141
<i>Virtanen, Artturi I.</i> : Über die Beziehung des Retens zu Harzsäuren sowie über hydrierte Retene	1920,	45
" " Vesihöyrytislauksesta	1921,	9
<i>Öholm, L. W.</i> : Termostatanordning för bestämmandet av temperaturens inverkan på diffusionen	1920,	9
" " Några syrors diffusion i vattenlösning	1921,	69
<i>Östling Jim</i> : Senapsgasen	1919,	83
" " En grignardstudie	1920,	92
" " Alkaloidförädling	1920,	190

**Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja
1919—1921.**

Totalt sidosantal 1919: 87 s., 1920: 196 s., 1921: 104 s.

Därav utgöra:	1919	1920	1921
Protokoll och utlåtanden	29,5	10,0	20,5
Allmänna uppsatser och biografier	—	19,0	10,0
Organisk och fysikalisk kemi	16,5	77,0	49,0
Organisk kemi	—	59,5	19,5
Teknisk- och industriell kemi	40,0	21,0	5,0
Näringsmedlens kemi	—	8,0	—
Notiser, litteratur annonser	1,0	1,5	—

**FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN**

**SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA**

XXX (V) årg. 1921 * N:o 3—4 XXX (V) vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets och Kemiska sällskapets i Åbo möten. — Stadgar för Finska Kemistsamfundet — Edvard Hjelt †. — Några syrors diffusion i vattenlösning. — Om bicyklopentanonderivatens egenskaper. — Undersökning av oxalsyrans fotolys i närvaro av uranyl-salter. — Om det analytiska bedömandet av tomasslagg.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran ja Turun Kemistiseuran kokoukset. — Suomen Kemistiseuran säännöt. — Edvard Hjelt †. — Muutamien happojen diffusio vesiliuoksessa. — Bisyklopentanoni-johdannaisten ominaisuuksista. — Tutkimus oksalihapon fotolysista uranyli-suolojen liuoksissa. — Tuomaskuonan analytisesta arvostelemisestä.

Finska kemistsamfundet — Suomen kemistiseura.

Möte. — Kokous.

14. IV. 1921.

§ 1. Ordf. meddelade att styrelsen vid möte den 22 mars justerat protokollen från samfundets möten den 9 febr. och 9 mars.

§ 2. I fråga om behandlingen av Åbo-samfundets stadgar refererade ordföranden de åsikter angående namnet samt de smärre anmärkningar rörande stiliseringen, vilka inom styrelsen uttalats och även delgivits Åbo-samfundets styrelse. Ordf. uppläste det svar, som ingått från Åbo och vari meddelades att samfundet där ärat ändra sitt namn till „Kemiska Sällskapet i Åbo“. — Samfundet beslöt att godkänna ordningsstadgarna för sällskapet, överlämnande åt detta att självant vidtaga den ifrågasatta omstiliseringen. Samfundet hälsade med tillfredsställelse anslutningen av den livaktiga sektionen i Åbo och uttalade förhoppningar om ett intimt och fruktbringande samarbete. — Ordf. och sekr. fingo i uppdrag att delgiva samfundets beslut.

§ 3. *Johtaja V. M. J. Viljanen* piti esitelmiän aiheesta: *Maamme itsenäisyys ja kotimainen teollisuustuotanto*, erikoisesti sen kemiallinen puoli. Puhuja esiintoi ensiksi miten poliittinen sorto Venäjän vallan aikana vaikutti myöskin taloudelliseen elämään. Kun vapaussodan jälkeen oli ryhdyttävä itsenäisesti järjestämään kaupapoliittisia suhteitamme, kun tulli-, verotus- y.m. kysymykset taas otettiin käsiteltäväksi, mutta nyt avarammassa näköpiirissä, ei meillä ollut aikaisempaa kokemusta eikä käsitystä itsenäisen maan mahdollisuuksista. Valvoakseen etujaan päätettäessä näistä tärkeistä taloudellisista kysymyksistä ovat myöskin ne teollisuushaarat yhtyneet, jotka käyttävät ulkomaa-laista raaka-ainetta. — Puhuja siirtyi sitten käsittelemään kemiallis-

teknillistä teollisuutta. Tällä onkin maamme talouselämässä tärkeä asema: niinpä teki v. 1913 sen tuotannon bruttoarvo 21 % koko teollisuuden tuotannosta. Minkäänlaista yhdistymää, joka huolehtii tämän teollisuushaaran eduista ja sen kehittymisestä ei ole olemassa ja kuitenkin on voimakas kemiallinen teollisuus elinehto jokaiselle valtiolle, tosiasiassa, joka maailmansodan aikana monet kerrat on selvästi ilmennyt. Saksassa ja Ruotsissa on tällaiset yhtymät, jotka ovat toimineet suurella menestyksellä. Puhuja selosti lyhyesti ruotsalsisen yhdistyksen ohjelmaa, johon ei sisälly ainoastaan huolenpito taloudellisista eduista ja erilaisten tietojen ja selvitysten toimittaminen, vaan myöskin työskentely kemiallisen teollisuuden kehittämiseksi, ottamalla huomioon myös mahdollisuudet hankkia raaka-aineita kotimaasta. Lopuksi ehdotti puhuja, että Suomen Kemistiseura ottaisi tämän kysymyksen keskusteltavakseen ja selvittäisi minkälaiset mahdollisuudet ja minkälainen ohjelma tällaisella suomen kemiallisen teollisuuden yhtymällä tulisi olemaan. Puheenjohtaja kiitti mielenkiintoisesta esitelmästä.

Efter föredraget följde diskussion, varvid *dr Ramsay* framhöll att särskilt i tullfrågan en sammanslutning av den kemiska industrin kunde utöva påtryckning. Även med hänsyn till att stridiga intressen mellan industrierna kunde yppa sig vore det fördelaktigt, att en sammanslutning förefanns, där frågan allsidigt kunde prövas. Tal. föreslog hänskjutning till styrelsen. I fråga om sakens vidare drivande yttrade sig ännu *prof. Aschan*, *ing. Pyhälä* och föredr. Man enades om att samfundet främst borde utröna möjligheterna för ett sådant förbund och därpå taga initiativet till dess bildande.

Styrelsen fick i uppdrag att, eventuellt med bistånd av experter, utreda frågan.

§ 4. *Mag. B. Nybergh* lämnade ett referat om *framställning av konstgödsel av överflödiga sprängämnen*. Efter fredsslutet uppstod frågan vartill de krigförande makternas ofantliga överblivna sprängämneslager kunde användas, då deras fortsatta uppbevaring ofta ställer sig obekvämt och betänkligt, en fråga av intresse för övrigt även hos oss, då det gäller utnyttjandet av våra krigsbyteslager. Rätt avsevärda kvantiteter kunna självfallet med fördel omarbetas till sprängämnen för fredsbruk dock utgör åtgången av sådana endast en mindre del av det tidigare krigsbehovet. Då olika försök att utnyttja den i sprängämnen hopade energin synas blivit fruktlösa, framstod såsom den enda praktiska utvägen tillvaratagandet av sprängämnenas *kvävehalt* för framställning av konstgödselämnen, ehuru sålunda endast en del av det i sprängämnen nedlagda kapitalet återvinnes. Tal. relaterade så i korthet olika metoder för utvinandet av kvävehalten såväl ur sprängämnen som ur rökfritt krut, samt nämnde till sist några försök att sönderdela nitrocellulosakrut, vilka av tal. å krigsministeriets laboratorium utförts i samma syfte. — Ordf. tackade föredragaren, varefter en kort diskussion om möjligheterna att spjälka nitrocellulosakrut uppstod.

§ 5. *Prof. Aschan* lämnade ett meddelande om *humocerinsyran*, en av honom upptäckt beståndsdel i torv. Meddelandet tryckes i samfundets tidskrift. Ordf. frambar samfundets tack till tal., varefter

en kort diskussion uppstod. *Joht. Viljanen* mainitsi että sangen suuria määriä montanvahaä kenkävoiteluainetta varten tuodaan maahan. Olisi sentähden toivottava että kotimainen teollisuus voisi tuottaa samankaltaista vahaä. *Ing Pyhälä* nämnde några ord om montansyra och montanvax ur brunkol, *dr Brenner* om ett i alvbildningar av *dr Aarnio* funnet vax. *Prof. Aschan* ansåg dock att humocerinsyran visade avvikande egenskaper.

§ 6. Vid mötet närvaro 22 av samfundets medlemmar

Möte. — Kokous.

9. V. 1921.

§ 1. 18 av samfundets medlemmar voro utresta till Arabia porslinsfabrik som ingående besågs under ledning av *ing. Herlitz*.

§ 2. *Mag. Nybergh* inlämnade till mötet ett förberedande meddelande om pinakolinomlagringen i och för tryckning i „Meddelandena“.

Möte. — Kokous.

13. X. 1921.

§ 1. Till nya medlemmar intogos *fil. kand. H. Levón*, föreslagen av *dr Östling* och *mag. Nybergh* samt medlemmarna i Kemiska Sällskapet i Åbo, *prof. E. Hägglund*, *dr H. Dedichen*, *magg. B. Aschan* och *G. Pehrman*, *ing. J. Enckell*, *M. Mikkola* och *K. Rautio* föreslagna av *dr Qvist* och *Sandelin*.

§ 2. Ordf. meddelade att han jämte sekreteraren å samfundets vägnar nedlagt en krans vid jordfästningen den 14 juli av samfundets hedersledamot, statsrådet *Edvard Hjelt*.

§ 3. Ordf. uppläste ett från Societas pro fauna et flora fennica anlämt brev, vari samfundet inbjudes att med en representant närvara vid föreningens 100-års fest den 1 nov. Samfundet beslöt att till sin representant utse ordf. *dr Östling*.

§ 4. *Prof. Aschan* höll ett minnestal över *Edvard Hjelt*. De närvarande reste sig till hedrandet av den avlidnes minne.

§ 5. *Ing. Pyhälä* höll föredrag om *naftans aromatisering* eller framställning av benzolkolväten ur nafta. Speciellt under världskriget var denna fråga av stort intresse för Ryssland. Framställningen av de moderna sprängämnen slukar stora mängder av dessa råvaror, vilka förut importerats från Tyskland. I Nobels fabriker i Baku hade därför utarbetats en metod att genom överhettning av benzin erhålla aromatiska kolväten, benzol, toluol, xylool och naftalin. — Sedan frågans teoretiska sida i korthet berörts skildrade föredr. förfaringsättet, demonstrerade ritningar och fotografier av anläggningarna samt visade prov på de erhållna produkterna. — Ordf. framförde samfundets tack för det intressanta föredraget. —

Prof. Aschan meddelade att den vid oljegasberedningen vid statsjärnvägarnas destillationsverk erhållna oljan undersökts och påpekade att genom dylika torrdestillationer en isoprenfraktion erhålles samt berörde möjligheterna att utnyttja denna för framställning av konstgjord kautschuk. Vad benzol och toluol angår så nämnde tal. att vissa fraktioner innehållande dessa kolväten varit förorenade av cyklohexan samt ställde till föredr. frågan huru man i Baku erhållit de aromatiska kolvätena rena. Ytterligare frågade han hurudant det praktiska utbytet var och om metoden kunde anses lösnande även om isopren ej skulle tillvaratagas. — *Ing. Pyhälä* trodde att framställningen ej kunde löna sig och hänvisade i övrigt till de utförligare uppgifter av processen som komme att ingå i Teknillinen Aikakauslehti.

§ 6. Vid mötet närvaro 25 av samfundets medlemmar.

Kemiska Sällskapet i Åbo.

Protokoll fört vid Kemistsamfundets i Åbo möte den 14 april 1921 under ordförandeskap av professor W. Wahl och i närvaro av 19 medlemmar.

§ 1. Protokollen från samfundets möten den 3 februari och den 16 mars 1921 justerades.

§ 2. Till nya ordinarie medlemmar i samfundet invaldes *fil. kand. Bertel Aschan*, föreslagen av mag. Bergman och ing. Almqvist samt *ingenjör Martti Mikkola*, föreslagen av ing. Rautio och ing. Schauman.

§ 3. Ett av styrelsen väckt förslag om ändring av samfundets namn bordlades till följande möte i avvaktan på meddelande om slutlig behandling av samfundets stadgeförslag vid Finska kemistsamfundet i Helsingfors.

§ 4. Professor *E. Hägglund* höll ett föredrag om *acetylcellulosa*. — Redan tidigare hade särskilda acetylderivat framställts ur cellulosa, men dylika av en viss praktisk betydelse erhöles dock först år 1894 av cellulosaakemisterna *Cross & Bevan*. — Viktigare var dock *Loderers* acetylcellulosa av år 1901, vilken blivit framställd vid låg temperatur och därför var tämligen enhetlig. Vid denna samma tid upptogs detta arbetsgebit snart av en mängd kemister och ett otal patent följde. Normgivande för hela denna industri har blivit *Eichengrüns* metod för framställning av acetylcellulosa genom behandling av cellulosa med ättiksyreanhydrid i närvaro av svavelsyra eller zinkklorid som katalysator, varvid erhålles ett triacetat. Detta triacetat fördes i början av seklet mycket i handeln, men vann ej någon större framgång, när detsamma i flere egenskaper ofördelaktigt skilde sig från nitrocellulosan och dessutom ställde sig dyrare i tillverkning än sistnämnda substans. — En förbättring

härvidlag infördes av amerikanaren *Miles*, som år 1904 underkastade acetylcellulosa en försiktig hydrolys, varigenom erhöles ett diacetat. Förbättringar i framställningen av sistnämnda produkt infördes sedan av *Ost*. — Diacetatet är acetonlösligt och har förts i handeln under benämningen *cellit* samt kan med fördel användas vid lackfabrikation och för impregnering. År 1909 uppfann *Eichengrün* sedermera en metod *cellonförfarandet* att göra diacetatet plastiskt, varigenom man lyckades lösa ett länge närt tekniskt problem: framställningen av en icke brännbar film. En nackdel hos cellonet i jämförelse med celluloiden som filmmaterial ligger dock i dess högre pris, men framför allt i dess mindre hållfasthet. — Frågan om användningen av acetylcellulosa till konstsilke är ännu olöst.

Tidigare hade acetylcellulosa ständigt framställts ur bomull. Under kriget började man dock i Tyskland söka efter annat råmaterial härför, i vilka arbeten även föredragaren tagit en verksam del. Försök med acetylering av träcellulosa, som först upplöstes enligt *Willstätters* i starkt koncentrerad saltsyra och sedan omedelbart utfällts, utföllo illa, i det att den erhållna produkten blev spröd. — Tillfredsställande resultat erhöles däremot vid acetylering vid lämplig temperatur av prima blekt sulfitecellulosa, blott denna först omsorgsfullt renades genom upprepad behandling turvis med oxidationsmedel och med svaga alkalier, efterföljd av en upphettning med t. ex. en lösning av natriumbisulfat i utspädd ättiksyra.

Vid sina undersökningar hade föredragaren gjort tvenne anmärkningsvärda iakttagelser. Var den som lösningsmedel vid acetyleringen använda isättikan absolut vattenfri, försiggick ingen acetylering, utan var man tvungen tillfoga 1—2 % vatten. Ett annat villkor för att acetyleringen skulle utfalla bra var att varje spår alkali från cellulosaens rening blivit avlägsnat.

Professor Wahl framförde samfundets tack för det synnerligen intressanta föredraget.

§ 5. Professor *W. Wahl* lämnade ett referat av *Astons* och *Rutherfords* senaste arbeten. — Enligt ett i november 1920 publicerat meddelande har *Aston* undersökt massaspektrum för jod och funnit sistnämnda element enhetligt. Sedermera har *Aston* något ändrat sin apparatur i det han infört en särskilt anordnad, upphettad anod, vilket givit honom möjlighet att undersöka även tyngre metaller. Tillsviare publicerar han resultatet för alkalimetallerna och har funnit tvenne komponenter hos Li, Ka och Rb samt en komponent hos Na och Cs. — *Rutherford* har i mars publicerat ett intressant meddelande, vari han genom förbättring av sin apparatur ytterligare bekräftar sin redan tidigare gjorda observation att särskilda element, bl. a. kväve, vid inverkan av α -partiklar med kolossal hastighet utslungar elektriskt laddade vätepartiklar.

Protokoll fört vid Kemistsamfundets i Åbo möte den 12 maj 1921, varvid medlemmarna, efter att under ledning av ingenjörerna Schauman, Berg och Rautio hava besett Åbo kakelfabrik, samlades å restaurant Lilla Bocken. Förhandlingarna vid mötet leddes av viceordf. mag. G. K. Bergman i närvaro av 10 medlemmar.

§ 1. Protokollet från samfundets möte den 14 april 1921 justerades.

§ 2. Den från föregående möte bordlagda frågan om ändring av samfundets namn upptogs till behandling och enades de närvarande om att enligt styrelsens förslag hädanefter benämna föreningen „Kemiska sällskapet i Åbo“, varefter åt sekreteraren uppdrogs att omformulera samfundets stadgar i enlighet härmed.

§ 3. Ing. K. Rautio höll ett föredrag om *kakelfabrikation*, vilket kommer att publiceras bland Finska kemistsamfundets „Meddelanden“. Ordf. framförde de närvarandes tack till föredragaren samt avtackade samtidigt de tillstädesvarande representanterna för Åbo kakelfabriks A/B för deras vänlighet att tidigare på dagen för samfundets medlemmar hava demonstrerat anläggningarna vid Åbo Kakelfabrik.

Dr A. E. Sandelin demonstrerade särskilda av Tetralin Vertriebsgesellschaft i handeln förda kemiska preparat, såsom *isopropylalkohol*, *tetralin* = tetrahydronaftalin, *tetralin extra* = dekahydronaftalin och *hexalin* = cyclohexanol, vilka samtliga substanser man i Tyskland försökt införa såsom lösningsmedel inom olika områden av den tekniska organiska kemien. Av särskilt intresse är att hexalin liksom även heptalin eller metylcyclohexanol är olösligt i vatten, men lösligt i en tvållösning. — I anledning av meddelandet yttrade sig prof. Rindell, mag. Bergman och dr Qvist.

Protokoll, fört vid Kemiska Sällskapet i Åbo möte den 8 sept. 1921 i närvaro av 11 medlemmar.

§ 1. Då såväl ordföranden som viceordföranden voro frånvarande utsågs prof. A. Rindell att leda förhandlingarna.

§ 2. Protokollet från sammanträdet den 12 maj justerades.

§ 3. Till ny ordinarie medlem intogs *fil. mag. Gunnar Pehrman*, föreslagen av prof. Backlund och prof. Rindell.

§ 4. *Fil. mag. F. W. Klingstedt* höll ett föredrag om *absorptionspektra av organiska föreningar i ultraviolettt ljus*, vilket kommer att publiceras bland Kemistsamfundets „Meddelanden“. — Ordf. framförde de närvarandes tack till föredragaren, varefter en kortare diskussion utspann sig mellan föredragaren, prof. Rindell och dr Forsén.

Stadgar för Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

(Godkända av Socialstyrelsen den 22 nov. 1921).

§ 1.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura, vars hemort är Helsingfors stad, har till ändamål att åstadkomma en närmare sammanslutning av landets kemister, bereda dem tillfälle att utbyta åsikter i kemiska och andra deras verksamhet berörande frågor samt att befordra intresset för kemins tillämpningar i det praktiska livet. Samfundet äger rätt att offentliggöra sina förhandlingar samt att genom publikationer och andra lämpliga medel verka för sina syften.

§ 2.

Till medlemmar i samfundet kunna inväljas personer, vilka såsom utövande kemister eller på annat sätt dokumenterat sitt intresse för kemien. Ny medlem antages vid ordinarie möte på förslag av tvenne medlemmar i samfundet.

Medlemmar i samfundet kunna på annan ort sammansluta sig till ortssektion, och bör, då sådan bildas, förslag till ordningsstadgar insändas till samfundet för att av detsamma godkännas.

§ 3.

Till hedersledamöter i samfundet kunna personer utses, vilka inlagt synnerligen stora förtjänster om kemien eller dess praktiska tillämpning. Förslag om inväljande av hedersledamot göres skriftligen hos samfundets styrelse av minst tre medlemmar, och sker valet vid ordinarie möte, om styrelsen tillstyrkt detsamma med slutna sedlar, men skola minst två tredjedelar av samfundets medlemmar avgiva sina röster till förmån för förslaget, för att detta skall varda samfundets beslut.

§ 4.

Varje medlem **erlägger** en årsavgift, som på förslag av styrelsen bestämmes av samfundet på mötet i december för ett år i sänder. Medlem, som på en gång erlagt tio gånger den då gällande årsavgiften, är för framtiden befriad från vidare årsavgifter. Medlem, som icke inbetalt årsavgiften, avföres ur medlemsförteckningen.

Likaså kan styrelsen efter enhälligt beslut från samfundet utesluta medlem, som gjort sig skyldig till ovärdig handling.

§ 5.

Samfundet väljer på årsmöte i december månad medels slutna sedlar för nästa kalenderår en ordförande, en viceordförande, en sekreterare och två personer, vilka samtliga utgöra samfundets ordinarie styrelse, samt tvenne suppleanter. Vid samma tillfälle väljas vidare kassör, två revisorer samt en revisorssuppleant. Samfundets arbets- och räkenskapsår är kalenderåret.

§ 6.

Styrelsen handhaver värden om samfundets egendom och övriga tillgångar, förbereder de ärenden, som hänskjutits till samfundets utlåtande, samt äger att fastställa program för samfundets möten. Ordföranden och sekreteraren äro berättigade att gemensamt teckna föreningens firma.

Revisorerna äga att till första ordinarie möte under det nya arbetsåret inlämna skriftlig redogörelse över samfundets kassa och övrig egendom samt utlåta sig om det gångna årets förvaltning, varefter mötet besluter om ansvarsfrihet för styrelsen och kassören.

§ 7.

Samfundet samlas till ordinarie möten en gång i februari, mars, april, maj, oktober, november och december månader å dag, som vid mötet i december bestämmes. Vid behov kan styrelsen utfärda kallelse till extra möte å annan tid än den sålunda bestämda, och bör sådan kallelse så ock kallelse till ordinarie möte, då förslag om stadgeändring föreligger, ske genom kungörelser i minst tvenne i Helsingfors stad utkommande tidningar, vid extra möte senast 2 dagar, vid stadgeändring, första gången senast 2 veckor före mötet. Övriga meddelanden delgivas medlemmarna genom samfundets tidskrift.

§ 8.

Samfundet må icke avgiva utlåtande i någon teknisk eller vetenskaplig fråga, såvida icke minst två tredjedelar av de närvarande å det möte, vid vilket frågan efter föregående behörig förberedelse upptages till slutligt avgörande, förena sig därom. Varje sådant utlåtande avgives skriftligt och undertecknas av samfundets ordförande och sekreterare.

Övriga frågor, varom olika mening råder, avgöres genom enkel omröstning.

§ 9.

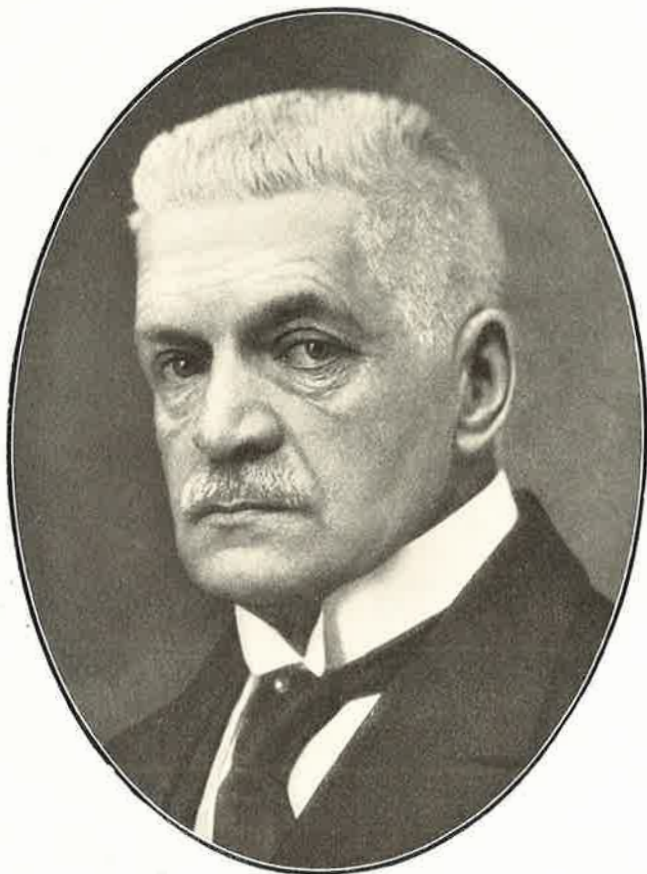
I val av samfundets funktionärer samt hedersledamot kunna utom Helsingfors bosatta medlemmar deltaga genom insändande av slutna valsedlar.

§ 10.

Förslag till ändring i samfundets stadgar eller förslag till samfundets upplösning böra hos samfundet skriftligen framställas och, sedan styrelsen över förslaget sig yttrat, å något av samfundets ordinarie möten till avgörande upptagas. För att beslut om sådan ändring skall komma till stånd erfordras att två tredjedelar av de närvarande om detsamma sig förena.

§ 11.

I händelse Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura skulle upplösas, skall dess egendom överlämnas till annan inom landet arbetande sammanslutning eller vetenskaplig inrättning, som avser befrämjandet av kemisk vetenskap och dess praktiska tillämpning. Beslut om överlämnandet fattas med samma kvalificerade majoritet som i § 10.



Edv. Hjelt

Edv. Hjelt †

Minnesord vid Finska Kemistsamfundets möte den 12 oktober 1921.

Av *Ossian Aschan.*

Ju flere år vår åldersskala täljer, desto talrikare förluster ha vi att anteckna inom de kretsar, som trätt oss närmast. Ett ofta upprepat ord säger visserligen: ingen är oersättlig. Men detta är på sin höjd riktigt i ren byråkratisk mening. För varje gång vi förlora någon av dem vi sätta värde på, vare sig det gäller närmare anförvanter, vänner eller dem vi samarbetat med, står det klart för oss, att det bildats ett nytt tomrum omkring oss och att förlusten icke kan genom någon annan ersättas.

Det som härvid gäller individen är också tillämpligt på en vetenskaplig förening som vårt samfund, och särskilt tror jag att det varit för var och en av oss klart, att vi lidit en oersättlig förlust, då budet om Edv. Hjelts den 2:dra juli timade frånfälle nådde oss. Hans namn var mycket nära förknippat med samfundets stiftande för i det närmaste 30 år sedan, ty han var en av de tre, som först beslöto om dess bildande. Samfundet hade därefter förmånen att icke mindre än 6 gånger med ett år i sänder, arbeta under hans ordförandeskap. Viceordförande var han likaledes i sex år. Sålänge han var professor i kemi och icke strängare upptagen av andra värv, saknades han sällan vid samfundets möten, där han ofta höll föredrag eller lämnade meddelanden. De tidigare protokollen förmåla om icke mindre än tillsammans taget 30 sådana tillfällen. Minnet hos samfundets medlemmar dröjer likväl helst vid de enastående tillfällen, då han vid några möten för sex år sedan föredrog vissa valda kapitler ur „*Organiska kemins historia*“, redan innan detta arbete, som blev hans förnämsta vetenskapliga prestation, sedermera hade på tyska språket utkommit från trycket.

Redan tidigare hade samfundet äran att efter enhälligt inval räkna honom som sin hedersledamot.

Men i ännu högre mening oersättlig har Hjelt redan länge varit på andra områden än kemin, särskilt medan han beklädde

ett antal för landet i administrativt och politiskt hänseende mycket betydelsefulla poster. Såsom universitetets rektor utövade han under 9 års tid en synnerligt fruktbringande verksamhet redan inom dess förvaltning. Men då hans rektorat, till vilken hederspost han 2 gånger blivit omvald, därutöver omfattade den för vårt land så skickensedigra Bobrikoff'ska perioden 1899—1905, så inses vilket mått av bekymmer och fålamod och å andra sidan vilka krav på oavlätlig omtanke och förutseende detta innebar. Hans med stark ansvarskänsla förenade medfödda skicklighet och ovanliga förmåga att vara de svåraste politiska uppdrag vuxen utbildades härvid och under de följande åren till en statsmannakonst, vars like väl tidigare knappt hade försports i detta land. Han lyckades rädda universitetet från all skada vid de upprepade anfall dess svurna och hänsynslösa fiende riktade mot landets kulturella centrum. Detta var redan en enastående bragd. Men sin kulmen nådde hans politiska skicklighet, då han under 1917 och 1918 förmådde den tyska krigsledningen att så effektivt hjälpande ingripa, då landets nyss men endast till namnet proklamerade statliga självständighet genom det röda upproret och dess till antalet så mångtaliga ryska hjälpareskaror blev ställt på spel och av mången, trots landets spontant framträdande, men otillräckligt beväpnade folkhär och dess vita general, redan givits förlorad. Att Hjelt mellan perioderna för dessa stora politiska vinningar under de tvenne åren 1908 och 1909 tillhörde Finlands senat och under sistnämnda år var viceordförande i dess ekonomiedepartement visar, huru högt uppskattad hans administrativa skicklighet var. Ett år efter att denna på konstitutionell grund stående senat av de åter tillskräpta förhållandenas makt sett sig tvungen att avgå, utsågs Hjelt till universitetets vicekansler. Detta förtroendeuppdrag fyllde han genom sina personliga egenskaper, som vid hans högtidliga likbegängelse den 13 juli av universitetets rektor karakteriserades såsom självbehärskning, taktfullhet, fålamod, vinnande väsende och människokänedom, samt sin tidigare vunna grundliga kännedom om universitetet — med större framgång än någon annan hade kunnat det — ända till sin död, dock med ett kortare avbrott av tvenne år under tiden före och efter frihetskriget. Att han därvid fungerade till först som Finlands inofficiella representant, senare som dess

minister i Tyskland, där han i alla kretsar åtnjöt ett anseende, större än någon annan finländare, är allmänt bekant. Känt är också att han härvid skapade den för vår framtida politiska och kulturella utveckling så viktiga vänskapliga „atmosfär“, ehuru detta faktum tyvärr först längre fram, då insikterna härom framtråda tillräckligt tydligt, skall vinna sitt fulla erkännande. Hans statsmannaegenskaper och framsynthet förnekade sig, det kan man nu redan utsäga, ej heller härvid. Med våra trånga politiska förhållanden här hemma kunde han däremot icke förlika sig. För allt som kunde falla under beteckningen partipolitik var han under senare tid ointresserad, och för den slags folkrepresentation vår enkammar även i viktiga hänseenden fortfarande företrädare, stod han oförstående och främmande. För honom tedde sig ej varje hempolitisk fråga uteslutande från *en* synpunkt och aldrig från den, som partipolitiken dekreterade. Därför lät han heller aldrig utse sig till lantdags- eller riksdagsman, ej heller till stadsfullmäktig, ty också för denna representation stod han, delvis av samma skäl, ointresserad.

Så tilltalande det än vore att här närmare ingå på ovannämnda viktiga sidor av Edv. Hjelts offentliga verksamhet, måste dock mitt egentliga uppdrag inför detta auditorium efter dessa antydningar inskränkas till att huvudsakligen beröra hans insats som vetenskaplig forskare och författare. Jag övergår därför härtill, under förhoppning att någon gång senare få tillfälle att i samlad framställning utförligare belysa hela hans personlighet och verksamhet.

Till först några biografiska data:

Edvard Immanuel Hjelt föddes den 28 juni 1855, inom en släkt, som till den gren han tillhörde redan länge haft akademiska traditioner. Han uppväxte därtill i en omgivning, där intresset för både vetenskapliga och allmänna frågor var stort. Hans fader, professorn i patologisk anatomi och statsmedicin, *Otto E. A. Hjelt*, var en begåvad man med stor arbetsförmåga och mångsidig vetenskaplig läggning. Efter genomgången skolkurs och avlagd filosofiekandidatexamen beslöt Edv. Hjelt egna sig åt kemin. Under samtal med honom har jag fått den uppfattning, att han gjort detta utan främmande påverkan här hemma. Han sökte och erhöll det dåförtiden stora *Ekestubbeska* stipendiet och sattes därigenom i tillfälle att under

tvenne år (1875—1877) vistas i Tyskland för vetenskapligt och tekniskt kemiska studier, som han bedrev vid polytekniska institutet i Dresden. Därvid praktiserade han även i kemiska fabriker, bl. a. på en svavelsyrefabrik. Inrättandet av en sådan här hemma intresserade sannolikt honom liksom senare mången annan gryende kemist, på grund av den centrala ställning denna fabrikation intager inom den kemiska industrin. Ett synligt resultat härav utgjorde hans första publikation, ett i Dinglers polyt. Journ. ingående arbete av år 1877: „Untersuchungen über den Übergang des in den Pyriten vorkommenden Arsens in die Schwefelsäure und in die aus letzterer in der Sodafabrikation dargestellten Produkte“. Däremot fick man intrycket av att han under sina senare och isynnerhet senaste år ej egnade större uppmärksamhet åt den kemiska industrin, vilken dock redan under hans studieår begynte undergå den på vetenskaplig grund vilande, storartade utveckling vi känna. Det rent vetenskapliga intresset tog hos honom redan tidigt överhand. Då han ytterligare ungefär ett års tid (1878—1879) arbetade på sin utbildning i Tyskland, övergick han till den dåförtiden vida allmänna bearbetade organiska kemien och valde till plats härför laboratoriet i Würzburg. Här stod den sedermera bland finska kemister så välkända kemi-professorn *Johannes Wislicenus* på höjdpunkten av sin vetenskapliga verksamhet och samlade omkring sig talrika elever, vilka han dessutom fäste vid sig personligen på grund av sitt sympatiska väsen. Honom vördade Edv. Hjelt såsom sin egentliga lärare och besökte honom senare upprepade gånger, även i vetenskapligt syfte.

Hemkommen disputerade Hjelt med en i Würzburg utarbetad avhandling *Om inverkan av ammoniak på kamforonsyrans estrar*. På grund av den då härskande oriktiga uppfattningen om denna syras konstitution blev detta arbete, som godkändes som specimen för fil. licentiatgrad, ej så givande, som önskvärt varit. År 1879 blev han filosofielicentiat.

Efter att hemma ha utfört några mindre arbeten av dels organiskt, dels analytiskt innehåll, och sedan han 1880 blivit docent i kemi vid universitetet, upptogs hans tid av en intensiv lärarverksamhet inom dess kemiska institution, däri undervisningen under den närmast föregående tiden på grund av

flere ogynnsamma omständigheter blivit i många hänseenden försummad. Och då professuren i kemi samma år blev ledig, sedan dess innehavare professor *J. J. Chydenius* efter en längre tids svår och **obotlig** sjukdom sett sig tvungen att taga avsked, ljusnade utsikterna för Hjelt att nå en säker vetenskaplig position hemma med ens betydligt. Det gällde emellertid nu för honom att jämte den rätt ansträngande undervisningen utarbeta den dåförtiden erforderliga professorsavhandlingen.

Arbetet med kamforonsyran, som av Hjelt betraktades tillhörande de av *R. Fittig* kort förut upptäckta laktonernas klass, nämligen såsom en laktonketokarbonsyra¹⁾, hade väckt hans intresse för denna klass, vilken sedan, oavsett detta, för en längre tid framåt skulle utgöra hans väsentligaste vetenskapliga intresse. Han beslöt att vid sina vidare studier uppsöka Fittigs laboratorium i Strassburg. Här vistades han under sommarferierna åren 1880 och 1881. Resultatet av samarbetet med den sistnämnde var givande. Under 1881 och 1882 framträdde han dels ensam, dels tillsammans med Fittig med en mängd smärre uppsatser i Tyska kemiska sällskapet's „Berichte“ samt i tvenne publikationer i *Annalen der Chemie*. Dessa sammanfördes sedan till en längre avhandling, utgiven år 1882 för professuren i kemi med titeln: „*Undersökningar över laktoner och laktonsyror*“. Däri visades, att särskilda bromföreningar, vilka dels erhöles ur hydrosorbinsyra, dels ur allyl- och diallylmalonsyra samt diallylättiksyra, vid addition av bromväte resp. brom, synnerligt lätt undergå laktonbildning. Av särskilt intresse var att också därför lämpliga dibromerade syror gävo upphov åt *dilaktoner*, vilka tidigare ej varit bekanta.

Laktonerna voro också längre fram föremål för hans intresse, vilket framträdde i den översiktliga avhandlingen „*Die intramolekulare Wasserabspaltung bei organischen Verbindungen*“ (1886) samt „*Undersökningar över reaktionshastigheten vid laktonbildningsprocessen I och II*“ (1891 och 1892), ävensom „*Undersökningar över reaktionshastigheten vid kumarinbildningen*“ (1895), i vilka han genom bestämning av reaktionskoefficienterna exakt påvisar laktonbildningshastighetens beroende av konsti-

¹⁾ En uppfattning som senare fått vika för den riktiga, att detta ämne är en trikarbonsyra, som likväl lätt bildar en inre anhydrid.

tutionen (t. ex. γ - och δ - läget hos oxisyrens alkoholiska hydroxyl samt anhopningen av alkyler vid kolkedjan) men även av konfigurationen (cis- och transläget), medan man tidigare endast kunnat närmelsevis uppskatta dessa inflytelser. Härtill anslöt sig arbetet „*Über die relative Verseifungsgeschwindigkeit der alkylsubstituierten Malonsäureester*“ (1897). Slutligen kan härtill ännu fogas hans i *Sammlung chemischer Vorträge* publicerade monografi „*Über die Laktone*“, däri han nedlägger allt vad vetenskapen kände om denna klass av föreningar.

Under de 20 åren 1880—1899, den period varunder största delen av hans experimentella arbeten faller, publicerade han 45 mindre organiska uppsatser, mest av syntetisk natur, i *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, vartill kommer 15 sådana, till en del med samma innehåll som i de förra uti Finska Vetenskaps-societetens Öfversikt. Om hans stora arbetsförmåga kan man göra sig en föreställning, då man tager i betraktande, att han samtidigt också var sysselsatt med att utgiva delvis ganska omfattande avhandlingar rörande kemins historia, vilka nedan beröras, levnadsteckningar över *J. J. Chydenius* (1891), *A. E. Arppe* (1895), samt den bekante *F. K. Beilstein*, (de första inför Vetenskaps-societeten här, den sistnämnda på uppdrag av Deutsche Chemische Gesellschaft) utom de läroböcker och handböcker, i vars utgivande han medverkade.

Bland dessa märkes till en början „*Grunddragen av den allmänna organiska kemin*“, som utkom i fyra upplagor av år 1883, 1887, 1895 och (tillsammans med *J. Östling*) 1914. Arbetet blev även översatt till tyska och engelska (1887 och 1890). Hjelts lättfattliga framställningskonst framträdde till stor fördel i den som första boken i „Folkupplysningssällskapets naturvetenskapliga bibliotek“ år 1888 utgivna „*Kemin*“, vilken samma år utkom på finska och därefter upplevde 3 upplagor. Behovet av en utförligare och fullt modern *lärobok i organisk kemi* för högsta vitsordet gjorde sig i början av 1890-talet hos oss lärare alltmera kännbart. Samarbete beslöts och 1:sta upplagan utkom 1893, den 2:dra 1901 och den 3:dje 1912.

Då *J. W. Brühl* efter *C. Schorlemmers* död år 1894 av förlaget utsågs till utgivare av *Roscoe-Schorlemmers* „*Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie*“ och därvid ej själv åtog sig författarskap, vände han sig till den som skriver dessa

rader med anhängan om medverkan, med rätt att anlita vem jag önskade, så överenskom jag med Hjelt om hans medverkan. Samarbetet, som räckte hela 6 år (1895—1901), varunder icke mindre än 4 delar på sammanlagt 4,100 pag. samt 3 separata band på c. 2,500 pag. utkommo, präglades av samma förtroende och förståelse, som då läroboken i organisk kemi utarbetades.

Hjelts skrifter och avhandlingar med kemins historia som föremål beröra dels brevväxlingen mellan *Berzelius* och vissa framstående forskare bland hans samtida, såsom *Magnus* och *Wöhler*, dels avhandlingar med allmännare innehåll. Av större intresse äro härvid *Hjelts* i den 1890 vid Universitetets 250 års fest utgivna historik över „*Den kemiska institutionen*“ vid det finska universitetet 1761—1890, samt följande arbeten: „*Johan Gadolin, mit besonderer Berücksichtigung seiner Ansicht über die Verbrennungerscheinungen*“ (1909) och „*Johan Gadolin 1764—1852 in Memoriam*“ (utgiven 1910 tillsammans med Rob. Tigerstedt). Följande tvenne avhandlingar, nämligen „*Berzelius-Liebig-Dumas i deras förhållande till radikalteorin* (1908)“, vilket också utkommit på tyska, samt „*Der Streit über die Substitutionstheorie*“ (1913), äga dessutom ett särskilt intresse såsom förelöpare till Hjelts redan inledningsvis nämnda mest betydande vetenskapliga publikation, den år 1916 utkomna „*Geschichte der organischen Chemie, von ältester Zeit bis zur Gegenwart*“. På ett till stil och innehåll fängslande sätt skildrar han här utvecklingen av denna till omfattning och betydelse viktigaste delen av kemin, vars historia förut icke blivit på ett sammanhängande sätt framställd. Det var nog detta verk som 1918 föranledde att Hjelt utsågs till en av de få hedersledamöterna i Deutsche Chemische Gesellschaft, en utmärkelse, varpå han satte särskilt värde.

Flere mindre avhandlingar av historiskt innehåll nödgas jag av utrymmesskäl här förbigå.

Ehuru Hjelts arbeten av experimentell natur äro många till antalet, märker en uppmärksam iakttagare lätt, att hans behov att utlösa sin skapande vetenskapliga verksamhet egentligen ligger inom kemins historia, och att detta intresse år för år fick allt större betydelse för honom. I den finner han sig själv, samtidigt som hans intresse för experimentella arbeten i syntetisk

riktning med åren avtager och slutligen alldeles utsinar i början av 1910-talet. Efter 1903 har han icke publicerat något arbete av detta slag.

Emellertid har han, dock även i detta fall under sina tidigare år varit verksam på de områden, som omfatta den oorganiska, analytiska och tekniska kemin. Hans första avhandling behandlade som nämnt, *svavelsyrans föroring genom arsenikföreningar*, vartill anslöt sig en mera populär uppsats över *Svavelsyrefabrikationen i Tyskland* (Tekn. tidskr. 1878), *Svavelbestämningar i svavelkis från Branten i Kimito* (1880), samt *Fosforbestämningar i finska sjö- och myrmalmer* (1880). Av praktiskt intresse är även en omfattande „*Kemisk undersökning av havsvattnet i Finlands sydvästra skärgård och Bottniska viken*“ (1888). Av dessa arbeten framgår hans förmåga att röra sig på en mängd olikartade områden av kemin. Med nöje läser man ock en notis om *tennets gråa modifikation* (1890), vilken kompletteringsvis må omnämnas. Av rent praktiskt och administrativt intresse är hans på ingående studier, delvis under en utrikes studieresa grundade publikation över den hos oss brännande apoteksfrågan; detta arbete väckte uppmärksamhet även utom landet. Kort efter dess utgivande (1910), titeln lydde „*Studier i apoteksfrågan*“, blev han utsedd till hedersledamot av Farmaceutiska föreningen i Stockholm och Apotekarföreningen i Finland.

Av mera administrativ natur äro även flere delvis redan under rektorstiden vid universitetet publicerade skrifter. Utom tre triennii-berättelser utgav han 1911 „*Universitetet gällande stadganden*“, en högt skattad och lättläst vägvisare inom det t. o. m. för verserade kännare av hithörande förhållanden och ännu mer för den oinvigde synnerligt svårtillgängliga området. Detsamma gäller även hans sammanställningar över universitetets stipendiefonder. Hjelts till ett antal av närmare tjugu uppgående rektorstal vid universitetets inskriptioner skola ännu i sen tid vittna om hans klara blick och fördomsfria omdöme i tidens brännande frågor, men tillika om hans fosterlandskärlek, hans omtanke om ungdomen och hans politiska skarpblick. Det var i sanning en krävande uppgift att under Bobrikoffs och v. Plehwes tider giva uttryck åt de opinioner, som härskade inom det lagtrogna samhället i landet liksom hos honom själv, och därvid finna den rätta formen för deras oförtydbara tolkning

från den plats uttalandena framfördes. Att han vid dessa tillfällen icke skonade sina forna partivänner, han räknade sig tidigare till det gammalfinska partiet, inbringade honom upprepade yttringar av missbilligande, vilken kunde urarta till personlig förföljelse från flere personers sida i framskjuten ställning inom nämnda parti samt förtal, som ännu vida senare tog sig uttryck och kastade sin skugga över hans sista år.

Senare delen av hans rektorstid och de närmaste åren därefter betecknade, även i andra hänseenden än de språkpolitiska, en befrielse från och uppgörelse med mångt och mycket, som förut varit bestämmande för hans uppfattning om saker och ting, även sådana av djupare innebörd, berörande de ledande riktlinjerna för personlighetens andliga värden. För en så klar-synt person som han, med så mångsidig receptivitet, är detta en naturlig utvecklingsgång. Dess kurva böjer sig efter uppnådd middagshöjd uppåt, allt eftersom dunklet, som tidigare undanskynt insikten om livets mening skingrar sig. Edv. Hjelt, som i yngre år på grund av andan i hemmet hade en i viss mån ensidig uppfattning i religiösa ting, han vinner nu en annan syn på tillvarelsens rätta innebörd. Till sin broder, som den 13 juli invigde hans stoft till den långa vilan, hade han yttrat att det „icke kommer an därpå, vad människan uträttar, utan vad hon är.“ Häri finner man nyckeln till hans idévärld under de senare åren.

Under denna samma period trivdes han bäst ute i Tyskland, där han redan år 1911 hade tänkt slå sig ner för alltid, för att uteslutande kunna sysselsätta sig med sin författarverksamhet. Ty hemma trivdes han av redan antydda skäl icke. Han fick denna önskan uppfylld under åren 1917—1919, dock på ett annat sätt än han tänkt sig. Han yttrade upprepade gånger sin tillfredsställelse över vad han härunder upplevde. Sina intryck från denna tid har han meddelat i andra delen av det anmärkningsvärda verket *Från händelserika år* (1919). Det erkännande han härvid rönte inom olika kretsar i Tyskland och särskilt av dem han trädde i närmare beröring med, vi nämna här endast general *Ludendorff* och *prins Friedrich Karl av Hessen*, var allmänt. Men då han år 1919 återkallades, emedan andra orienteringssignaler begynte ljuda här hemma, gjorde sig saknaden efter en fristad i Tyskland åter gällande.

Därhän nådde han dock icke. En tillfällighet var det, att döden nådde honom i detta hans önsknings land.

Edvard Hjelt var, trots sitt förbindliga väsen, mot utomstående slutet och blev därför av många betraktad som en kall natur. Han var anspråkslös både beträffande livets nödort och sin egen person. Endast ett fåtal skänkte han sin fulla tillit. Dem, som vunnit hans vänskap och därmed även hans förtroende visade han en sällsynt tillgivenhet. Hans människokänedom var stor och hans omdöme om personer var lika träffande, som uttalandena i hans skrifter. Vilde han driva på en sak, som låg honom om hjärtat, skedde detta under en latent viljetrytning, vilken få kunde motstå.

Tvenne vetenskaper hava verksamt bidragit till att utforma Edv. Hjelts person och innebörden av det han verkade. Till först och mest framträdande kemin, „denna underbara vetenskap“, såsom icke fackmannen *Alb. Engström* yttrade, och „omvandlingarnas och evighetens vetenskap“, som *Gustaf Mattson* kallade den. Den andra var historien, som gav perspektiven och fördjupade tankar och intryck. Förmågan var medfödd, men utan kontakt med dessa ljuskällor, hade han sannolikt blivit en professor av det för undervisningen så nyttiga slaget.

Några syror diffusion i vattenlösning.

Av *L. W. Öholm*.

Nedan anförda försök utfördes redan för några år tillbaka och det var min mening att utsträcka dem till ett större antal syror främst till organiska karbonsyror, vilkas diffusionshastigheter äro alldeles okända. Emellertid har jag haft varken tid eller tillfälle att tills vidare fullfölja denna plan, varför resultaten av den förberedande undersökningen här i korthet skola anföras.

Experimenten utfördes på universitetets laboratorium för tillämpad fysik med användandet av de av mig tidigare beskrivna diffusionskärlen av glas, varvid följdes de arbets- och beräkningsmetoder, som gälla för sagda apparater och för vilka tidigare i detalj redogjorts¹⁾. För att på detta obearbetade område erhålla en första inblick i huru olika syror förhålla sig, valdes för försöken några såväl oorganiska som organiska syror av olika styrka och basicitet. Då saltsyrans diffusibilitet av mig redan tidigare undersökts²⁾, togs nu som enbasisk stark mineral-syra salpetersyra. De övriga utgjordes av borsyra, svavelsyra, fosforsyra, oxalsyra och bärnstenssyra.

Mängden syra i de fyra olika lagren bestämdes vid diffusionstidens slut genom titrering med natriumhydroxid och fenolftalein som indikator förutom för bärnstenssyran, där refraktometrisk analys användes. Borsyran titrerades enligt den Hönig-Spitz'ska metoden³⁾ med användandet av glycerintillsats och fosforsyran enligt R. T. Thomson⁴⁾. Alla preparat voro rena och av Kahlbaums bästa fabrikat.

För att erhålla säkrare värden och därjämte ett begrepp om koncentrationens inverkan på diffusibiliteten gjordes försök med lösningar av rätt olika koncentration från 2- à 3-n till 0,1- à 0,05-normala (ekivalent). Dessa normaliteter hänföra sig i efter-

¹⁾ Elektrolyters hydrodiffusion. Helsingfors 1902.

²⁾ L. c.

³⁾ Zeitschrift f. angew. Chem. 1896 s. 549.

⁴⁾ Chem. News 47, 123. 1883.

följande tabeller under beteckningen n till den påfyllda bottenlösningen. Medelkoncentrationen inom den diffunderande pelaren blir mot slutet av diffusionstiden naturligtvis mycket lägre, ungefär $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{4}$ av anförda tal. Med varje lösning gjordes för kontrollens skull minst två försök, vilkas resultat i allmänhet visade tillfredsställande överensstämmelse. Temperaturen under försökstiden är betecknad med t. Dess variation under den tid ett enskilt försök varade översteg ej $\pm 0,25^\circ$. Under k anföras de ur de fyra lagren beräknade medeldiffusionskoefficienterna för ifrågavarande koncentration och temperatur. k-värdena äro sålunda identiska med $\frac{\sum kp}{\sum p}$. De av dessa bildade medeltalen, alla omräknade till 20° , föreligga under k_{20° . För att resultaten skola vara jämförbara, måste de hänföras till samma värmegrad. Jag försökte hålla diffusionsrummets temperatur hela tiden vid ungef. 20° , men detta lyckades endast delvis, då experimenten utfördes under vintern och stora yttre temperaturförändringar inverkade störande. Den blev därför under försökstidens olika skeden något olika, lägst omkring 18° vid undersökningen av bärnstenssyran och ungef. $20,6^\circ$, då försöken med oxalsyran utfördes. För övrigt höll den sig mellan ungef. $19,5^\circ$ och $20,2^\circ$. Då dessa experiment ej avsågo utrönandet av några temperaturkoefficienter, användes för omräkningen till 20° de av mig tidigare beräknade koefficienterna α ¹⁾. Om ock dessa ej skulle vara alldeles riktiga, så har ett mindre fel i α -värdet här endast en ringa inverkan på slutresultatet, då själva försöksresultaten i det närmaste hänföra sig till 20° .

Försöksresultaten föreligga i efterföljande tabeller.

Salpetersyra.

n	t°	k	α	k_{20°
2	19,55	2,132	0,019	2,150
1,5	19,35	2,058	"	
"	19,45	2,175	"	2,141
1	19,40	2,184	"	
"	19,40	2,097	"	2,164
0,5	19,90	2,225	"	
"	19,40	2,203	"	2,227

¹⁾ Meddel. fr. K. Vet. Akademiens Nobelinstitut II. 23. 1912.

n	t°	k	α	k_{20°
0,25	19,60	2,225	0,019	
"	19,50	2,223	"	2,242
0,1	19,60	2,223	"	
"	"	2,235	"	2,246
0,05	19,55	2,230	"	
"	19,63	2,261	"	
"	19,43	2,246	"	2,266

Svavelsyra.

n	t°	k	α	k_{20°
2	19,45	1,286	0,024	
"	"	1,271	"	1,297
1,5	19,10	1,323	"	1,350
1	19,35	1,318	0,024	
"	20,45	1,352	0,023	
"	20,45	1,473	"	1,369
0,75	19,35	1,486	"	
"	19,40	1,316	"	
"	19,35	1,289	"	1,384
0,5	20,30	1,409	0,022	
"	20,40	1,414	"	1,399
0,25	20,40	1,410	"	
"	20,40	1,422	"	1,404
0,1	19,90	1,520	"	
"	19,80	1,441	"	
"	20,35	1,542	"	
"	19,70	1,480	"	1,498

Fosforsyra.

n	t°	k	α	k_{20°
3	20,0	0,633	0,031	
"	20,0	0,656	"	0,644
2	20,0	0,671	0,030	
"	19,90	0,627	"	
"	19,85	0,665	"	0,656
1,5	19,95	0,683	"	
"	19,85	0,682	"	0,685
1	19,95	0,687	"	
"	19,78	0,694	"	0,692
0,5	19,78	0,708	0,029	
"	19,60	0,724	"	
"	19,40	0,737	"	0,731
0,25	19,38	0,768	"	
"	19,18	0,745	"	0,772

Borsyra.

n	t°	k	α	k _{20°}
1,5	19,30	0,776	0,029	
"	19,35	0,818	"	0,813
1	19,30	0,815	"	
"	19,25	0,783	"	0,816
0,75	19,10	0,787	0,028	
"	19,30	0,825	"	0,824
0,5	19,40	0,822	"	
"	19,25	0,798	"	0,826
0,1	19,10	0,854	"	0,876
0,05	19,80	0,974	0,027	
"	19,60	0,920	"	0,954

Oxalsyra.

n	t°	k	α	k _{20°}
2	20,55	0,796	0,029	
"	"	0,808	"	0,790
1,5	20,75	0,861	0,028	
"	"	0,869	"	0,848
1	20,53	0,886	"	
"	"	0,889	"	0,875
0,75	20,60	0,926	0,027	
"	"	0,928	"	0,912
0,5	20,46	0,990	0,027	
"	20,60	1,012	0,026	0,987
0,25	20,40	1,090	"	
"	"	1,104	0,025	1,086
0,1	20,73	1,235	0,024	
"	20,63	1,235	"	1,215

Bärnstenssyra.

n	t°	k	α	k _{20°}
1	18,35	0,587	0,032	
"	"	0,561	"	0,604
0,75	18,25	0,602	0,031	
"	"	0,602	"	0,634
0,5	18,08	0,619	"	
"	18,80	0,628	"	0,654
0,25	17,68	0,619	0,030	
"	19,90	0,712	"	0,688
0,1	19,68	0,718	0,029	
"	19,53	0,680	"	0,708

Av tabellerna framgår såsom redan anfördes att parallellförsök i allmänhet givit med varandra överensstämmande resultat. Endast i vissa fall, särskilt vid försöken med salpetersyra och svavelsyra, uppträdde större avvikelser.

Då det var tydligt att dessa syror skulle angripa kvicksilvret i diffusionsapparaterna, försökte jag förekomma detta genom att göra kvicksilverytan fet. Det omskakades därför före påfyllningen med en blandning av skirad talg och lanolin. Vid en del försök verkade denna behandling väl skyddande mot alltför häftig reaktion, men vid många experiment med salpetersyran uppträdde gasutveckling, som störde diffusionen, och vid titreringen visade sig en tydlig fällning av merkurooxid tydande på förekomsten av merkuronitrat. En del försök måste därför flera gånger upprepas. Med tre av de här undersökta syrorna hava några diffusionsförsök tidigare utförts av Scheffer, Arrhenius och Thovert.

Vad först *salpetersyran* vidkommer visar föregående tabell att diffusibiliteten tillväxer med utspädningen, såsom hos elektrolyter i allmänhet, om ock mycket svagt. Att stegringen här blir rätt obetydlig beror därpå, att denna syra redan i 2-n lösning är mycket starkt dissocierad till över 70 %. Scheffers 1) tidigare utförda undersökning hänför sig till olika koncentrerade lösningar från 4,5-n till 0,04-normala och till något olika temperaturer 5°—9°. Dessa försök hava givit rätt oregelbundna värden, men utvisa dock att diffusionskoefficienten har ett minimum vid ungef. 1-n lösning och att den därifrån stiger med tilltagande såväl koncentration som utspädning. Detsamma framgår även av de nu utförda experimenten. Minimet uppträder, om ock något otydligt, vid 1,5-n lösning. Dess verkliga läge blir naturligtvis något osäkert på grund av att vid dessa koncentrationer diffusionen störes genom salpetersyrans inverkan på kvicksilvret. Arrhenius 2) har gjort endast ett experiment med 0,5-n syra vid 12° och erhöll värdet k = 1,91. Omräknas detta med $\alpha = 0,020$ till 20° blir k_{20°} = 2,22 som synnerligen väl överensstämmer med det av mig erhållna värdet 2,227.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 390, 1888.

2) Zeitschr. f. phys. Chemie 10, 51, 1892.

Thoverts ¹⁾ mätningar hänföra sig alla till 19,5° och gälla 3,9-, 0,9-, 0,1- och 0,02-normala lösningar. Resultaten äro sålunda jämförbara med de av mig experimentellt erhållna värdena. Hans försök utvisa ett avtagande i diffusibilitet med utspädningen från $k = 2,46$ för 3,9-n till 2,07 för 0,1-n salpetersyra. Sedan uppträder en svag tillväxt, ty han anför $k = 2,12$ för 0,02-n syra. I jämförelse med värdena i föregående tabell äro sålunda Thoverts vid koncentrerade lösningar genomgående högre, vid utspädda åter betydligt lägre än de av mig funna koefficientvärdena. Jag har redan tidigare påvisat ²⁾, att den av Thovert använda undersökningsmetoden i många fall leder till omöjliga värden. Enligt hans resultat skulle k -värdet för oändligt utspädd lösning bliva rätt litet, vilket strider emot såväl erfarenheten som dissociationsteorin, ty man kan ej tänka sig, att en alltför stor ökning av diffusionskoefficienten mera skall inträda vid utspädningen av 1/50-n lösning hos en så starkt dissocierad syra som salpetersyran. Den diffusionskurva Thoverts värden för salpetersyrans diffusionskoefficienter leda till kan sålunda ej vara riktig.

Beräknas nämligen diffusionskoefficienten för oändligt utspädd salpetersyra ur likheten

$$k = \frac{49289 \cdot 8,64 \cdot 10^4}{P_1 + P_2},$$

där P_1 och P_2 äro de krafter, som behövas för att framdriva en gramjon med en hastighet 1 cm/sek, erhålles följande: Under antagande att 1 farad = 96500 coul. behöves det en kraft om $302 \cdot 10^6$ kg för att framdriva en gramjon väte med en hastighet 1 cm/sek. På samma sätt finner man att motsvarande kraft för en gramjon NO_3 blir $1530 \cdot 10^6$ kg. Då dessa tal in-sättas i föregående likhet, erhålles för salpetersyran

$$k_{\infty 20^\circ} = 2,325,$$

alltså ännu en liten ökning i diffusibilitet över det av mig funna värdet 2,266 för 0,05-n syra. För 0,02-n syra är det av Thovert

¹⁾ C. R. 134, 595, 1902.

²⁾ Meddel. f. K. Vet. Akademiens Nobelinstitut II 23 1912.

anförda k -värdet endast 2,12. Det teoretiska värdet 2,325 framkommer emellertid alldeles naturligt vid en grafisk extrapolation ur de av mig experimentellt erhållna talen för de utspädda salpetersyralösningarna.

Då Cl' - och NO_3' -jonerna hava ungefär samma rörlighet och då saltsyran och salpetersyran äro i det närmaste lika dissocierade, så böra även dessa syror hava ungefär samma diffusionskoefficienter vid motsvarande koncentrationer d. v. s. de böra vara något större hos saltsyran på grund av Cl' -jonens något större rörlighet. Det teoretiska värdet $k_{\infty} \text{HCl}$ blir 2,43. Omräknas de av mig tidigare bestämda diffusionskoefficienterna för saltsyra ¹⁾ till 20°, finner man för t. ex. 0,05-n lösning $k = 2,33$, för 0,1-n $k = 2,31$, för 0,5-n $k = 2,27$ o. s. v., sålunda den bästa överensstämmelse med teorins fordringar.

Även vid *svavelsyran* framträder en naturlig ökning av diffusionshastigheten med lösningens utspädning. Att här en tillväxt av k s värde skall uppträda även vid mycket koncentrerade lösningar är helt naturligt. Sålunda fann Scheffer ²⁾ vid 13° för 8,6-n syra k -värdet 1,30 och för 0,5-n $k = 1,24$. Men denna tillväxt beror väl till största delen på de störingar, som uppstå till följd av den betydande värmeutvecklingen vid utspädningen av starkt koncentrerade svavelsyralösningar. Vid utspädda lösningar finner även Scheffer att diffusionshastigheten stiger med utspädningen. Sålunda anför han vid 8° för 0,24-n syra $k = 1,02$ och för 0,03-n $k = 1,04$.

Omräknas Scheffers koefficientvärden till 20° erhålles för 0,56-n svavelsyra $k = 1,42$, för 1-n $k = 1,38$, vilka väl överensstämma med de av mig funna talen 1,40 och 1,37 för ungef. motsvarande koncentrationer. Det är naturligtvis svårt att avgöra, vid vilken koncentration diffusionskoefficienten har sitt minimivärde, emedan också svavelsyran vid större koncentrationer angriper kvicksilvret i diffusionskärlet. Emellertid leda även här Thoverts ³⁾ mätningar till ett jämt avtagande av diffusibiliteten med utspädningen. Han finner för 10-n syra $k = 2,36$

¹⁾ Elektrolyters hydrodiffusion s. 83.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 370, 1888.

³⁾ Thovert l. c.

och värdena avtaga sedan kontinuerligt med utspädningen till $k = 1,30$ för 0,005-n svavelsyra. Detta skulle leda till att k_{∞} vore mindre än 1,30. Emellertid erhöj jag för 0,1-n syra $k = 1,498$ och tabellen utvisar att en betydande stegring av k s värde inträder vid större utspädningar. Beräknas det teoretiska värdet k_{∞} , blir detta ungefär 2,52, vilket tyder på en stark ökning av diffusibiliteten, då koncentrationen ytterligare avtager.

Med *fosforsyran* hava tidigare inga diffusionsförsök utförts. Värdena i tabellen tyda på en rätt ringa diffusibilitet. Denna ökas dock småningom, då syran utspädes, men först vid lägre koncentrationer blir tillväxten mera betydande, så att k -värdet 0,772 nås vid $\frac{1}{4}$ -n lösning. Detta beror naturligtvis på att dissociationen först vid mycket utspädda lösningar i högre grad börjar göra sig gällande. I en 3-n lösning är ledningsförmågan $\frac{1}{12}$ av motsvarande saltsyras och i en så starkt utspädd lösning som 0,01-n har den ej ännu nått $\frac{1}{4}$ av saltsyras ledningsförmåga. Då jonrörligheten för $\frac{1}{3}$ PO_4''' ej är känd kan det teoretiska värdet k_{∞} ej beräknas. Det torde dock överstiga talet 2. Bredig ¹⁾ anför att vid 25° rörligheten hos jonen $\text{H}_2\text{PO}_4'$ är 33,5 och hos jonen $\frac{1}{2}$ HPO_4'' 55,0, av vilka det senare talet dock är osäkert. Beräknas med tillhjälp av dessa värden k_{∞} för det första och andra dissociationsstadiet vid 20° erhålles i förra fallet $k_{\infty} = 1,19$ och i det senare $k_{\infty} = 1,86$.

Borsyran förhåller sig i avseende å diffusibilitet i huvudsak, på samma sätt som fosforsyran med den skilnad att koefficienterna för motsvarande koncentrationer äro hos den förra större beroende tydligen på något större fluiditet och lägre molekylarvikt. Borsyran är ju ytterst litet dissocierad. I de mera koncentrerade lösningarna, 1,5—0,5-normala, förhåller den sig därför i det stora hela som en oledare, vilket ock senare skall påvisas. Först vid större utspädningar 0,1- och 0,05-n framträder en större tillväxt av diffusionskoefficienten, vilken nu hastigt närmar sig värdet 1. Värdet för $k_{\infty 20^\circ}$ ligger naturligtvis ännu mycket högre. Tyvärr kan det ej beräknas, då anionens rörlighet ej är känd.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 13, 232, 1894.

Oxalsyran diffusionshastighet har tidigare undersökts av både Arrhenius och Scheffer ¹⁾. Vid 12° fann Arrhenius för 1,5-n lösning $k = 0,62$ och för 0,75-n $k = 0,77$. Omräknas dessa till 20°, erhållas talen 0,76 och 0,94, således i förra fallet något mindre i det senare åter något större värde än dem jag nu funnit nämligen 0,813 och 0,824. Scheffer har vid sina försök använt olika koncentrerade lösningar från 0,74-n till 0,008-n, men också temperaturen har varit olika vid alla experiment, varför hans försöksresultat ej äro direkte jämförbara med varandra. Omräknar man emellertid Scheffers värde $k = 1,05$ för 0,008-n lösning och 13,5° till 20°, erhålles $k_{20^\circ} = 1,221$. För 0,1-n oxalsyra fann jag $k_{20^\circ} = 1,215$. På samma sätt blir den av Scheffer för 0,74-n lösning och 7,5° anförda diffusionskoefficienten 0,71 omräknad till 20° $k_{20^\circ} 0,937$. Det av mig senast erhållna värdet var för 0,75-n oxalsyra 0,912. Såväl mina som Arrhenius och Scheffers försök tyda på en rätt stark tillväxt av oxalsyralösningarnas diffusionshastighet med utspädningen, vilket ock är helt naturligt, då oxalsyran är en ganska stark syra. Denna starka stegring av diffusionskoefficientens värde blir särskilt framträdande så snart koncentrationerna understiga 1-n. Det teoretiska värdet på k_{∞} blir också rätt högt. För rörligheten hos jonen $\frac{1}{2}$ $\text{C}_2\text{O}_4''$ angives talet $65 \cdot 10^{-5}$ cm/sek., vilket leder till $k_{\infty 20^\circ} = 2,34$, således betydligt högre än det k -värde jag experimentellt erhållit för 0,1-n syra och Scheffer för 0,008-n lösning tydande på en stark tillväxt av diffusibiliteten vid ytterligare utspädningar. Vad de av mig här anförda värdena på oxalsyrans diffusionskoefficienter för övrigt vidkomma så torde de vara ganska riktiga, ty alla parallellförsök gävo med varandra mycket väl överensstämmande värden.

Av de här undersökta syrorna har *bärnstenssyran* de lägsta diffusionskoefficienterna. Såväl ringa dissociation, dissociationskonstanten är endast $6,5 + 10^{-5}$, som jämförelsevis hög molekylarvikt sänka diffusibiliteten. Den förhåller sig som en oledare. Först vid mycket stora utspädningar kan man vänta sig en mera betydande tillväxt av k -värdena.

Enligt Bredig ²⁾ är anionen $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$:s vandringshastighet vid

¹⁾ L. c.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie, 13, 236, 1894.

25° 56,2 (för ½ C₄H₄O₄”). Detta blir för 20° ungef. 50,2. Beräknas härav k_∞ erhålles 1,885, sålunda ett mycket högt värde i förhållande till det för 0,1-n syra experimentellt erhållna 0,708. Vid de svaga syrorna kunna de beräknade värdena naturligtvis aldrig nås experimentellt.

I koncentrerade lösningar förhålla sig fosforsyran, borsyran och bärnstenssyran vis à vis diffusionen ungefär som oledare. Produkten av deras diffusionskoefficienter och kvadratroten ur respektive syrors molekylarvikter bör därför i det närmaste bliva konstant. Redan 1912 påvisades ¹⁾ att denna konstant för 20° och oändlig utspädning är ungefär 7. Vid mera koncentrerade lösningar blir konstanten naturligtvis något mindre. Tillämpas likheten

$$k \sqrt{M} = C$$

på de tre anförda syrorna och väljas därvid för mera koncentrerade lösningar följande medelkoefficienter; för borsyran k = 0,818, för fosforsyran k = 0,670 och för bärnstenssyran k = 0,619, erhåller konstanten C följande värden:

Borsyra	C = 6,5
Fosforsyra	C = 6,5
Bärnstenssyra	C = 6,7.

Likheten, som är härledd för oledare gäller naturligtvis ej för starkare dissocierade elektrolyter. Sålunda blir för oxalsyran C = 8,1 och detta värde stegras ytterligare då dissociationen växer, varför molekylarvikten ej här kommer att inverka på diffusionen på samma sätt som vid oledare.

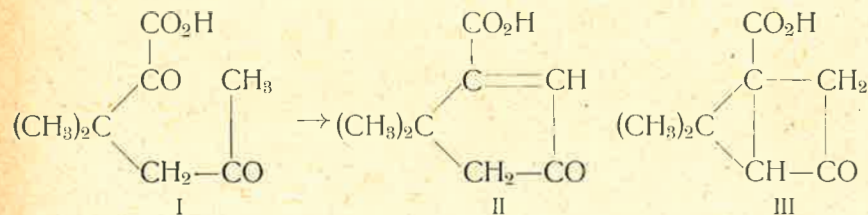
¹⁾ Meddel. f. K. Vet. Akademiens Nobelinstitut II, 23 1912.

Bisyklopentanoni-johdannaisten ominaisuuksista.

(Edeltävä tiedonanto; jätetty 13. XII. 1921.)

N. J. Toivonen.

Muutamia vuosia takaperin, kun hapetin dehydroisofenokihappoa alkalisella kaliumpermanganatiliuoksella ¹⁾, sain primärisenä hapetu tuloksena αδ-diketo-ββ-dimetylkapronihappoa (kaava I), joka miedosti alkalisten liuosten vaikutuksesta kondensoitui erääksi ketokarbonihapoksi C₈H₁₀O₃. Viimemainitulla hapolla täytyi siis olla kaava II, joka hyvin sopi yhteen hapon kaikkien ominaisuuksienkin kanssa.

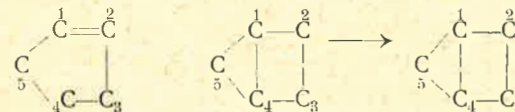


Samaa happoa ovat jo aikaisemmin valmistaneet *Perkin jr.*, *Thorpe* ja *Walker* ²⁾. He antavat kuitenkin hapolle kaavan III ³⁾, jonka mukaan happo on rakenteeltaan bisyklinen. Koska happo kuuluu melko suureen sarjaan heidän valmistamiensa yhdistyksiä, joilla kaikilla heidän mukaansa on bisyklinen rakenne, päätin

¹⁾ Väitöskirja, Helsinki 1915; A. 419, 176 (1919).

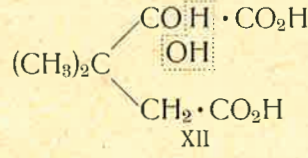
²⁾ Proc. Chem. Soc. 16, 149 (1900); 17, 110 (1901); C. 1900, II, 319; 1901, I, 1287; J. Chem. Soc. 79, 729 (1901). Vert. *Perkin jr.*, B. 35, 2091, 2126 (1902).

³⁾ Seuraavassa numeroidaan eri asemat hiilirenkaissa seuraavain kaavojen mukaan:



alkaa tutkia ovatko nämä muut jäsenet todella bisyklisiä tai monosyklisiä tai millä sarjan kohdalla toisiintuminen on tapahtunut. — Seuraavassa taulukossa esitettäköön *Perkin*'in y. m. antamilla kaavoilla sarjan tärkeimmät jäsenet ja niiden syntyminen.

Lyhyiden vuoksi jätän tässä tarkemmin kuvaamatta ne seikat, jotka näitä yhdistyksiä tutkiessani aluksi johtivat pitämään kaikkia niitä *monosyklisinä*, tyydyttämättömän syklopentenonin johdannaisina. Mainitsen vain, että ne kaikki erittäin helposti pelkistyivät sinkkipölyn ja jäätikän vaikutuksesta, ketoryhmän säilyessä. — Alkalisen kaliumpermanganatiliuoksen vaikutuksesta hapettui esim. B-dikarbonihappo kvantitatiivisesti oksalihapoksi ja *aa*-dioksi-



ββ-dimetyylglutarihapoksi, k. XII, joka hapettumistapa erityisesti puhui tyydyttämättömän kaavan (ks. dietylesteriä XXI taulukossa II) puolesta. — Yhdistysten korkeat optilliset yliarvot

olivat samoin vain monosyklisten rakenteiden (ks. taulukko II) kanssa sopuinnussa. — Toisiintuminen, kolmirenkään avautuminen olisi tällöin tapahtunut jo sarjan ensimmäisen jäsenen, keltaisen natriumiyhdistyksen, syntyessä, jolla tapahtumalla kyllä olisi ollut analogiansa ¹⁾.

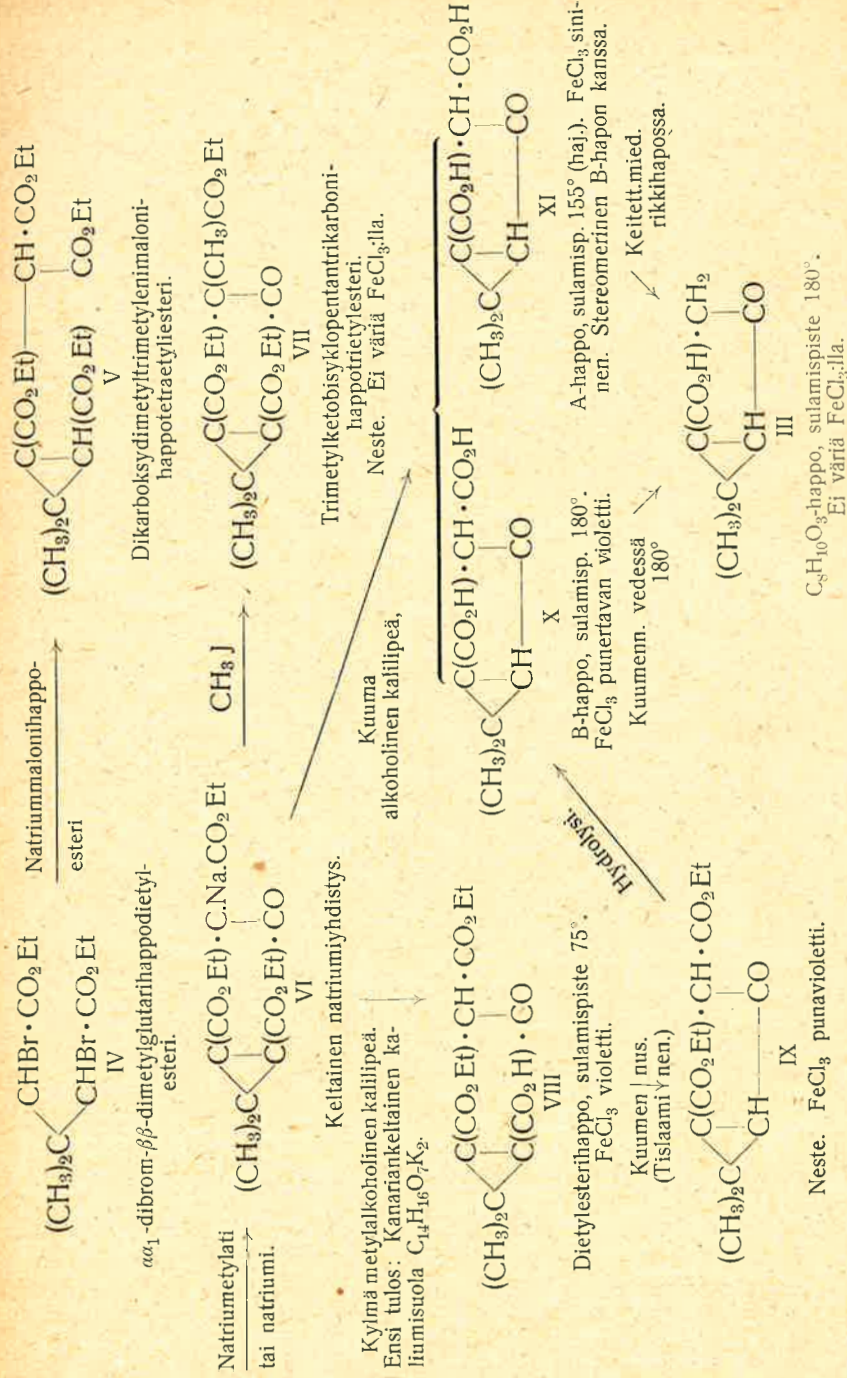
Nyt on kuitenkin englantilaisille *Farmer* ja *Ingold* ²⁾ onnistunut, hapettamalla B-dikarbonihappoa ferrisyanidilla tai vetysuperoksidilla, saada trans-karbonihappoa ja siten todistaa B-hapon sekä siis myös keltaisen natriumiyhdistyksen bisyklinen rakenne. (Alkalisella kaliumpermanganatiliuoksella B-happoa hapettaessaan ovat nämäkin tutkijat saaneet *aa*-dioksi-*ββ*-dimetyylglutarihappoa, kaava XII yllä.)

Yhdistysten lopulliset rakenteet ja keskinäiset suhteet. Koska keltaisesta natriumiyhdistyksestä syntyvän B-hapon rakenne nyt *Farmer*'in ja *Ingold*'in mukaan on bisyklinen, täytyy myös siihen

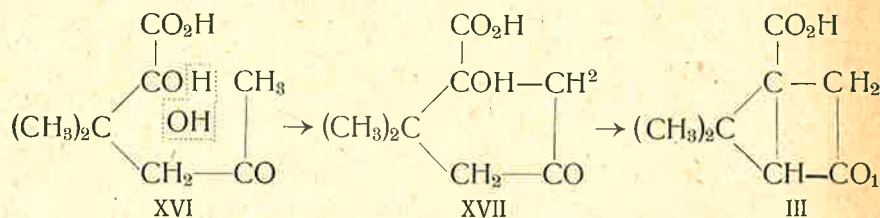
¹⁾ *Wallach*, A. 388, 49 (1912).

²⁾ C. 1921, I/II, vihko 12 s. 490. — Paitsi tätä erittäin niukkaa referatia, en ole tästä tutkimuksesta (*J. Chem. Soc.* 117, 1362—73, Nov. 6/10 1920) englantilaisen aikakauskirjan puutteessa voinut saada mitään lähempiä tietoja. Omat, nyt julaittavat kokeelliset työni olivat valmiina jo mainitun referatin ilmestyessä. C₈H₁₀O₃-happoa aloin sitävastoin tänä syksynä tutkia heidän B-hapolle käyttämillään y. m. metodeilla.

Taulukko I.



(I → II, s. 1).-Bisyklisenkin yhdistyksen muodostuminen tuosta diketohaposta voitaisiin kyllä selittää esim. seuraavasti:



mutta tällainen diketoyhdistyksen kondensoitumistapa olisi vailla analogioja ja bisyklotropentanirungossa vallitsevan jännityksen takia sangen odottamaton.

Taulukossa II ovat yhdistysten tärkeimmät kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet kuvattuina. (*Perkin* y. m. eivät ole näitä ominaisuuksia lainkaan tutkineet.) Molrefraktioita bisyklisen kaavojen mukaan laskettaessa on kolmirenkaille käytetty inkrementtiä + 0,70, nelirenkaille + 0,46¹⁾).

Erittäin silmään pistävät ovat ne korkeat yliarvot, joita sellaisenkin yhdistysten molrefraktiot osoittavat, jotka eivät voi enolisoitua (2.) tai, kemiallisista ominaisuuksista päättäen, eivät ole sanottavasti enolisoituneet (3.). Parhaiten olisi tämä selitettävissä näiden yhdistysten monosyklisen, tyydyttämättömän rakenteen ja siitä johtuvan, monikertaisen kaksoissiteiden konjugoitumisen kautta. Kun nämä yhdistykset nyt kuitenkin ovat bisyklisiä, täytyy yliarvojen johtua toisesta tai molemmista seuraavista syistä. 1. Bisyklinen, kolmi- ja nelirenkasta kokoonpantu hiilirunko saa aikaan erityisen inkrementin. 2) 2. Yliarvot johtuvat karbonylikaksoissiteiden konjugatioista kolmi- ja nelirenkään kanssa. Huomattavasti korottava vaikutus voi olla erittäinkin nelirenkäseen semisyklisesti kuuluvalla, kolmirenkään kanssa konjugoidulla ketonikaksoissiteellä (vrt. sabinaketoni, sabineni, karoni ja nopinoni).

Toistaiseksi on vaikeata ratkaista, kumpi syy pääasiassa on vaikuttamassa. Yhdistysten 1. B, 2 ja 3 melkein yhtä suuret EM_D-

¹⁾ *F. Eisenlohr*: Spektrochemie organischer Verbindungen, S. 137, 141 (Stuttgart 1912); *J. Östling*. Dissertation, Helsingfors 1911.

²⁾ Muiden analogiojen puuttuessa on viitattava *Döbner*'in [35, 2129 (1902); 40, 146 (1907)] valmistamien, useammista syklobutanirenkaista kokoonpantujen hiilivetyjen korkeihin optillisiin yliarvoihin.

Taulukko II.

	Bisyykliset kaavat.	Monosyykliset kaavat.		d _D ²⁰	n _D ²⁰	M _D saatu	M _D lask.		E _{M_D}		E _{Z_D}		NaOH mol.	Bromia mol.	FeCl ₃
							Ketonik.	Enoilik.	Ketonik.	Enoilik.	Ketonik.	Enoilik.			
1. Kelt. Na-yhd. vast. esteri.	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{Et}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{Et}) \cdot \text{CO} \end{array}$ XVIII	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{Et}) = \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{Et}) \cdot \text{CO} \end{array}$ XIX	A. Alussa. Saatu: Lask. bisykl. kaav.: " monosykl. " : B. 6 kuukaud. kuluttua. Saatu: Lask. bisykl. k.: " monos. " :	1.1465	1.48742	81.91	77.89	78.85	+4.02	+3.06	+1.23	+0.99	1.0	1.0	+
			1.1656	1.48080	80.54	77.89	78.85	+2.65	+1.69	+0.81	+0.52	0.7—0.9	0.6	+	
2. Kelt. Na-yhd:stä metyloimalla saatu esteri.	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{Et}) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{Et}) \cdot \text{CO} \end{array}$ VII	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CO}_1\text{Et}) = \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Et}) \cdot \text{CO} \end{array}$ XX	Saatu: Lask. bisykl. k.: " monos. " :	1.1250	1.47458	85.09	82.51	—	+2.52	—	+0.76	—	0	0	—
3. B-dikarb. hapon dietyylesteri.	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{Et}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CO} \end{array}$ IX	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{Et}) = \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CO} \end{array}$ XXI	Saatu: Lask. bisykl. k.: " monos. " :	1.1132	1.47853	64.56	62.86	63.32	+2.20	+1.24	+0.86	+0.49	0.04	Jälkiä.	+
4. C ₂ H ₁₀ O ₂ -hapon etylesteri.	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{Et}) \cdot \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CO} \end{array}$ XXII	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{Et}) = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CO} \end{array}$ XXIII	Saatu: Lask. bisykl. k.: " monos. " :	1.0411	1.47204	48.99	46.83	—	+2.16	—	+1.18	—	0	0	—
5. Valm. pelkist. 1:stä.	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{Et}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{Et}) \cdot \text{C} \end{array}$ XXIV		Saatu: Lask.:	1.1202	1.46203	80.60	78.93	79.89	+1.67	+0.71	+0.51	+0.22	1.0	2.0	+
6. Valm. pelkist. 2:stä.	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{Et}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{Et}) \cdot \text{CO} \end{array}$ XXV		Saatu: Lask.:	1.1189	1.46155	84.03	83.55	84.51	+0.48	—0.48	+0.14	—0.14	0.9—1.0	1.0	+
7. Valm. pelkist. Dietyylesterih. VIII:sta.	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{Et}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CO} \end{array}$ XXVI		Saatu: Lask.:	1.0960	1.45867	63.87	63.40	64.36	+0.47	—0.49	+0.18	—0.19	0.5	0.6—1.0	+

arvot, jotka näyttävät olevan jotenkin riippumattomia molekylipainoista, puhuvat erityisen inkrementin puolesta. Jos pienimolekylinen $C_8H_{10}O_3$ -happo ja sen esteri (4.) olisi bisyklinen, olisi tämä seikka erityinen tuki tuolle inkrementille (EM_D samansuuruinen kuin muilla, korkeampimolekyylisillä yhdistyksillä, $E\Sigma_D$ paljon suurempi).

Jokatapauksessa voidaan todeta, että puheenaolevassa bisyklisessä järjestelmässä odotettavissa oleva suuri jännitys ja sitä vastaava tyydyttämättömyys, huolimatta varsinaisten kaksoisiteiden puuttumisesta, esiintyy sekä kemiallisesti että optillisesti vastaavassa määrässä. Kolmi- ja nelirenkaasta kokoonpantu bisyklopentanonijärjestelmä (ainakin jos siinä on tyydyttämättömiä substituentteja) on jotenkin yhtä tyydyttämätön kuin vastaava syklopentenonijärjestelmä olisi.

Mitä taulukossa II esitettyjen yksityisten yhdistysten ominaisuuksiin, niiden enolisoitumissuhteisiin y. m. tulee, ei niihin ole tässä syytä lähemmin puuttua. [Taulukosta on tässä edeltävässä tiedonannossa lyhyden vuoksi jätetty pois molekylisten taitekertoimien ($M \times n_D^{20}$) arvot, jotka ovat lasketut *Eisenlohr'in* ja *Wöhlisch'in* menettelyä (B. 53, 1746 (1920) käyttämällä. Nämäkin arvot osoittavat korkeita vakinaisia ylimääriä].

Bisyklopentanonijohdannaisten yleinen luonne.

1. Tutkitut bisyklopentanonijohdannaiset (kuten sarjan monosyklinenkin jäsen) liittyvät sinkkitomun ja jäätikan vaikutuksesta helposti itseensä 2 atomia vetyä ketoniryhmän säilyessä. Tämä pelkistymistapa on varsinaisesti $\alpha\beta$ -tydyttämättömille ketoneille ominainen; kolmirengas ei tietävästi milloinkaan ennen, ei bisyklisissäkään molekyleissä, ole tällä tavalla auennut.¹⁾

2. Bisyklopentanonijohdannaisten molrefraktiot osoittavat odotamattoman korkeita yliarvoja: mahdollisesti on tällöin kysymyksessä erityinen, bisyklopentanirenkaalle kuuluva inkrementti.

3. Kaliumpermanganatia vastaan ovat bisyklopentanonijohdannaiset melkoista kestävämpiä kuin (luultavasti) syklopentanonin johdannainen $C_8H_{10}O_3$ -happo. Hapettumisen kulku on

¹⁾ Vrt. esim.: Tujonista, *Semmler*, B. 25, 3344 (1892); *Wallach*, A. 272, 109 (1893). Sabinenketonista, *Semmler*, B. 3^o, 2046 (1902). Karonista, *Baeyer*, B. 28, 1601 (1895).

kuitenkin bisyklisellä B-hapolla aivan sama kuin $C_8H_{10}O_3$ -hapolla ja tyydyttämättömän kaavan XXI mukaan odotettavissa oleva.

4. Bromia eivät bisyklopentanonijohdannaiset helposti liitä itseensä (vain β -ketohapojohdannaisiin vaikuttaa bromi substi-
tuoivasti).

Kokeellista.

Tässä edeltävässä tiedonannossa koetan esittää kokeellisetkin seikat mahdollisimman lyhyesti. Tutkimusmaterialin valmistuksen sivuutan tässä kokonaan. Taulukossa II mainittuja määryksiä ei tässä toisteta.

Koska useat tutkittavista yhdistyksistä kuumennettaessa (myös vähennetyssä paineessa tislattaessa) huomattavasti muuttuvat, tav. ketisoituen, tutkittiin ne aina myös ennen tislamista. Jotta yhdistykset tästä huolimatta olisi saatu mahdollisimman puhtaiksi, pestiin niiden eteri-liuokset ensin tarpeellisella määrällä laimeata sooda-liuosta ja tislattiin kalsiumkloridilla kuivatusta liuoksesta eteri pois 10—20 mm paineessa ja 60—80°:ssa, kuivatua ilmaa samalla kapillarin kautta johtaen.

Yhdistysten pelkistäminen toimitettiin aina ylimääräisellä sinkkipölyllä jää-etikkaliuoksessa. Pelkistyminen tapahtuu täydellisesti jo huoneenlämmössä; tav. pidettiin kuitenkin lopuksi vielä hetkinen vesihauteella.

Yhdistykset titrattiin alkoholiliuoksessa 0,1 norm. natriumhydroksidin vesiliuoksella tai joissakin tapauksissa 0,1 norm. alkoholisella kaliliuoksella.

Bromilla titraaminen toimitettiin aina jääetikkaliuoksessa, tav. natriumasetatin läsnäollessa.

Keltaista natriumiyhdistystä vastaava vapaa esteri,
dimetylbisyklopentanonitrikarbonihappotrietylesteri.

(Kaava XVIII, taul. II.)

Valmistus: Keltaisesta natriumiyhdistyksestä, ravistelemalla sitä erotussuppilossa miedon rikkihapon ja eterin kanssa, kunnes kaikki kiinteät osat olivat kadonneet. Väritön, kankea neste. $FeCl_3$ -väri alkoholiliuoksessa punainen.

0,1829 g ainetta: 0,3964 g CO_2 , 0,1122 g H_2O .
 $C_{16}H_{22}O_7$ Lask. C 58,87, H 6,80.
Saatu „ 59,13, „ 6,86.

Edellisestä pelkistämällä saatu esteri,
dimetylsyklopentanonitrikarbonihappotrietylesteri.

(Kaava XXIV taul. II.)

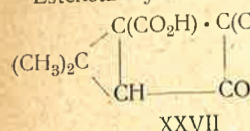
Väritön neste. $FeCl_3$ -väri punavioletti.

0,1899 g ainetta: 0,4095 g CO_2 , 0,1273 g H_2O .
 $C_{16}H_{24}O_7$ Lask. C 58,51, H 7,37.
Saatu „ 58,81, „ 7,50.

Trimetylbisyklopentanonitrikarbonihappotrietylesteri.

(Kaava VII, taul. I ja II.)

Valmistus *Perkinin* y. m. tapaan. Tislautui 205—208° 14 mm paineessa. Esteristä kylmällä metylalkoholisella kalilla saippuomalla saatu dikarbonihappo, jolle *Perkin* y. m. antavat kaavan XXVII, on yhtä kestävä bromia vastaan kuin B-dikarbonihappo ja suhtautuu $FeCl_3$:een vesiliuoksessa aivan kuin sekini, vaikka ei tässä hapossa ole lainkaan kahden karbonylin välistä vetyatomia.



Edellisestä esteristä pelkistämällä saatu
trimetylsyklopentanonitrikarbonihappotrietylesteri,

(Kaava XXV taul. II.)

Väritön neste, $FeCl_3$ -väri alkoholiliuoksessa syväpunainen.

0,1890 g ainetta: 0,4120 g CO_2 , 0,1284 g H_2O .
 $C_{17}H_{26}O_7$ Lask. C 59,62, H 7,66.
Saatu „ 59,47, „ 7,60.

B-dikarbonihapon dietylesteri,
dimetylbisyklopentanondikarbonihappodietylesteri.

(Kaava IX taul. I ja II.)

Valmistettu tislamalla dietylesterihappoa VIII, (taul. I), vähennetyssä paineessa. Soodaliuoksella hyvin monta kertaa pestynä antaa esteri vain tuskin huomattavan punavärin $FeCl_3$:lla alkoholiliuoksessa.

Dietylesterihaposta VIII (taul. I) pelkistämällä saatu
dimetylsyklopentanondikarbonihappodietylesteri.

(Kaava XXVI taul. II.)

Pelkistettäessä voimakas CO_2 -kaasun kehitys. $FeCl_3$ -väri sinivioletti.

0,1532 g ainetta: 0,3428 g CO_2 , 0,1074 g H_2O .
 $C_{13}H_{20}O_5$ Lask.: C 60,91, H 7,87.
Saatu „ 61,04, „ 7,84.

B-dikarbonihappo,
dimetylbisyklopentanondikarbonihappo.

(Kaava X taul. I.)

Vedestä tai kloroformista kiteytettynä sisältää happo kidevettä tai -kloroformia.

Kidevesimääräys. 0,1928 g ilmakuivaa, suolahappopitoisesta vedestä kiteytettyä happoa painoi $\frac{1}{2}$ t. vesihauteella pidettynä 0,1762 g. Saatu kidevettä: 1,04 mol.

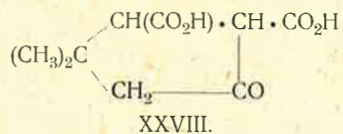
Bromia kohtaan on happo sekä jääetikka- että rikkihiiliiliuoksessa täysin indifferentti; monien päivienkään kuluessa ei bromin väri lainkaan vaalene.

Lisättäessä ferrikloridia hapon vesiliuokseen, syntyy ruskea, ensi hetkessä ruskean violetti väri, joka kuitenkin muutamissa minuteissa katoaa. (Vielä nopeammin katoaa väri alkoholiliuoksessa.) Lisättäessä uutta FeCl_3 vesiliuokseen palaa väri takaisin, taas jälleen hävitäkseen; vasta suuremman FeCl_3 -määrän jälkeen säilyy väri.

Kaliumpermanganati-hapetus. Soda-alkalisessa liuoksessa on happo melko kestävä KMnO_4 vastaan. Violetti väri vaalenee hyvin hitaasti ja tulee likaisen ruskeaksi. Alkuun päästyään käy hapettuminen paljon nopeammin.

3 g happoa kulutti täten 118 cm^3 4% KMnO_4 vastaten 3,0 atomia happea: Filtrattu, n. 50 cm^3 tilavuuteen haihdutettu liuos tehtiin etikkahapolla vahvasti happamaksi; kiteytyi 1,5 g kaliumbioksalatia (I). Filtratiin lisättiin 4 g CaCl_2 veteen liuotettuna. Kiteinen saos (II) 0,35 g, kalsiumoksalatia. Hapotettiin filtrati suolahapolla, haihdutettiin pois etikkahappo, neutralisoiitiin ammoniakilla kiteytyi 2,75 g kalsiumsuolaa (III). Haihdutettiin filtrati pieneen kokoon: kiteytyi n. 3 g (IV), myös Ca- ja K-kloridia. Kaikkiaan saatiin: 1,22 g vedetöntä oksalihappoa (lask. määrä, 1 mol.=1,36 g); 2,02 g *aa*-dioksi- $\beta\beta$ -dimetylgutarihappoa, sulamisp. 85° (kaava XII s.), erotettu suolahapon ja eterin avulla saoksista III ja IV (lask. määrä, 1 mol.=2,91 g).

Dimetylsyklopentanondikarbonihappo.



Valmistettu B-haposta pelkistämällä, käsitelty koko ajan kylmässä, haihdutukset vähennetyssä paineessa. Neulamaisia kiteitä, vaikeasti kaikkiin liuottiin liukenevia. Sulamisp. 143° (haj.).

0,1680 g ainetta: 0,3320 g CO_2 , 0,0920 g H_2O .
 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ Lask. C 53,98, H 6,05.
 Saatu „ 53,91, „ 6,13.

0,2033 g neutralisoi 20,30 cm^3 0,1000 norm. alkoholista kalia, vastaten 2,00 mol. KOH.

FeCl_3 -väri vedessä komean indigosininen.

KMnO_4 synnyttää soda-alkalisessa liuoksessa ensin vihreän värin, joka sitten muuttuu takaisin violetiksi.

Dimetylbisyyklopentanontrikarbonihappomonoylesteri.

Perkin'in y. m. A-dikarbonihappo.

(Kaava XV s. 83.)

Kaliumisuolan valmistus. I. Keltaisesta natriumiyhdistyksestä kuumalla etyl-alkoholisella kaliliuoksella saippuomalla (Perkin y. m.) II. Kelt. Na-yhdistyksestä kylmällä metylalkoholisella kaliliuoksella, myöhempänä kiteytymänä dietyylesteri-

hapon (VIII) kanariankeltaisen kaliumsuolan (taul. I) jälkeen. III. Kanariankeltaisesta kaliumisuolasta kuumalla etylalkoholisella kaliliuoksella saippuomalla; kvantitatiivinen tulos.

Hapon hygroskopinen, kellanvalkea kaliumisuola käy ilmassa ensin kumi-maisen pehmeäksi, kovettuu sitten ja saa samalla syvänpunaisen värin.

Hapon sulamisp. $161-162^\circ$ (haj.).

0,1479 g ainetta: 0,2886 g CO_2 , 0,0690 g H_2O .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7$ Lask. C 53,34, H 5,22
 Saatu „ 53,24, „ 5,22

0,2086 g neutralisoi vesiliuoksessa 14,00 cm^3 0,1108 norm. NaOH-vesiliuosta, vast. 2,01 mol. NaOH.

0,1876 g neutralisoi alkoholiliuoksessa 14,60 cm^3 0,1000 norm. alkoholista KOH-liuosta, vast. 2,33 mol. KOH.

FeCl_3 -väri vedessä sinivioletti, kestävä. Soda-alkalisessa liuoksessa aiheuttaa KMnO_4 ensin syvänvihreän värin, joka jälleen muuttuu ensin violetiksi, sitten vähitellen ruskeaksi.

B-hapon syntyminen. Kuumennettaessa A-happoa yli sulamisp. CO_2 -kehitys. Jäännös antaa soodaliuoksella ja eterillä käsiteltynä B-happoa, sulamisp. 173° ; sekotuskoe y. m. todistavat identisyyden. B-happo syntyy myös, jos A-hapon sulamisjäännös pitemmän aikaa seisoo ilmassa ja sitten hierotaan kloroformilla.

Dimetylsyklopentenonkarbonihappoylesteri.

(Kaava XXIII (XXII) taul. II.)

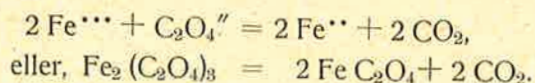
11 g $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ -happoa, 100 cm^3 abs. alkoholia ja 12 cm^3 väkev. rikkihappoa keitettiin 8 tuntia vesihauteella ja käsiteltiin sen jälkeen vedellä, eterillä, soda-liuoksella ja kalsiumkloridilla. Kiehumaap. 90° , 20 mm pain.

0,1520 g ainetta: 0,3658 g CO_2 , 0,1042 g H_2O .
 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ Lask. C 65,90, H 7,75.
 Saatu „ 65,66, „ 7,67

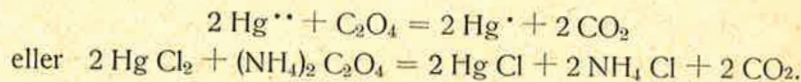
Undersökning av oxalsyrens fotolys i närvaro av uranylsalter.

Av Ragnar Lydén.

Det är allmänt bekant, att en del metalloxalater äro ljuskänsliga och undergå sönderdelning vid inverkan av solljus. Sådana äro t. ex. ferrioxalat och merkurioxalat, vilken sistnämnda förening ingår i den s. k. Ederska lösningen, som utgör en blandning av merkuriklorid- och ammoniumoxalatlösning. Även uranyl-oxalat omnämnes i den kemiska litteraturen såsom ett exempel på ljuskänsliga metalloxalater. Beträffande de nämnda oxalaternas sönderdelning, består häri dock en väsentlig skillnad mellan ferri- och merkurioxalat å ena sidan och uranyl-oxalat å andra sidan. Då ferrioxalat sönderdelas under ljusets inverkan, inträffar en valensförändring hos järnjonen, i det att ferrijonen under förlust av en positiv laddning övergår till ferrojon varvid samtidigt oxalatjonen urladdas och bildar koldioxid:



Samma är förhållandet med Eders lösning, i vilken merkuri-jonen övergår till merkurojon enligt nedanstående reaktionslikhet:



I dessa fall inträffar således en typisk oxidation av oxalsyre-jonen på bekostnad av metalljonernas positiva laddningar.

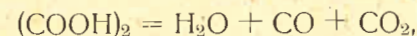
Detta är ej förhållandet vid uranyl-oxalatets sönderdelning, ty härvid inträffar ej någon oxidation av oxalsyrejonen och ej heller någon reduktion av uranyljonen. Enligt *Ostwald*¹⁾ försig-går reaktionen under bildning av kolmonoxid, koldioxid och uranylhydroxid enligt likheten:

¹⁾ *W. Ostwald*: Grundlinien der anorganischen Chemie. III Aufl. sid 783.



Detta sönderfall av oxalsyremolekylen är följaktligen identiskt med den sönderdelningsprocess, som inträffar, då oxalsyra under uppvärmning behandlas med koncentrerad svavelsyra. Dock anföres ej denna sönderdelningsreaktion av alla forskare, utan förekomma härom olika uppgifter. Enligt *H. Fay*²⁾ försiggår sönderdelningen av oxalsyra under bildning av CO, CO₂ och HCOOH.

För att komma till klarhet i denna fråga, har jag under våren 1921 anställt några försök, genom vilka det lyckats mig att uttröna sönderdelningsförloppet och till en del även de betin-gelser under vilka sönderdelningen sker. Försöken hava ådagalagt att oxalsyra, som i lösning i närvaro av uranylsalter, UO₂ SO₄ och UO₂ (NO₃)₂, utsättes för inverkan av solljus, sönderdelas enligt likheten:



samt att de ljusstrålar, som härvid äro verksamma, utgöras av ljusvågor med kort våglängd. Sönderdelningshastigheten synes vara beroende av uranylsaltets koncentration i förhållande till oxalsyrens koncentration. Tillsvidare hava endast försök i sol-ljus anställts, men har jag för avsikt att undersöka oxalsyrens fotolys även med användande av artificiella ljuskällor, nämligen elektriskt båg-ljus och ultraviolettt ljus. I det följande lämnas en redogörelse av de försök, som tills dato utförts.

Uppvisande av CO₂ och CO.

I en med gasledningsrör försedd glaskolv bragtes lösningar av oxalsyra och uranyl-nitrat, varpå kolven utsattes för inverkan av direkt solljus. De vid oxalsyrens sönderdelning bildade gaserna leddes först genom en absorptionsflaska innehållande mättad bariumhydroxidlösning och därpå genom en annan absorptionsflaska, som innehöll palladokloridlösning. Härvid bildades en riklig fällning av BaCO₃ samt utföll metalliskt palladium, vilket ådagalägger, att bland sönderdelningsproduk-terna förekomma CO₂ och CO.

²⁾ *H. Fay*: Amer. Ch. J. 18 sid. 269—289; B. 1896, IV, sid. 1093.

För att erhålla kolmonoxid i större mängd, bragtes i en gasbyrett en blandning av 200 cm³ N/1 oxalsyrelösning och 25 cm³ N/10 uranysulfatlösning. Efter det blandningen under tre dagars tid stått i ett mot söder vettande fönster, i vilket byretten dagligen under tre timmars tid var utsatt för inverkan av direkt solljus, hade däri bildats 168,5 cm³ gas. Gasen behandlades med Na OH-lösning, efter vilken behandling 97,5 cm³ av densamma återstodo. Den av Na OH-lösningen icke absorberade gasen prövades med Pd Cl₂-lösning samt på brännbarhet och då dessa prov utföllo positivt, utgjordes densamma följaktligen av CO.

Försök att påvisa HCOOH.

En blandning av 50 cm³ N/1 oxalsyrelösning och 50 cm³ N/10 uranysulfatlösning bragtes i en glaskolv, som utsattes för inverkan av direkt solljus. Efter det kolven under några dagar exponerats och gasutvecklingen så gott som upphört, underkastades lösningen distillation, varvid ca 75 cm³ destillat upptogs. Detta destillat visade sig ej innehålla myrsyra enär detsamma vid uppvärmning med silverniträt ej gav fällning av metalliskt silver. Myrsyrelukt kunde ej heller hos destillatet iakttagas.

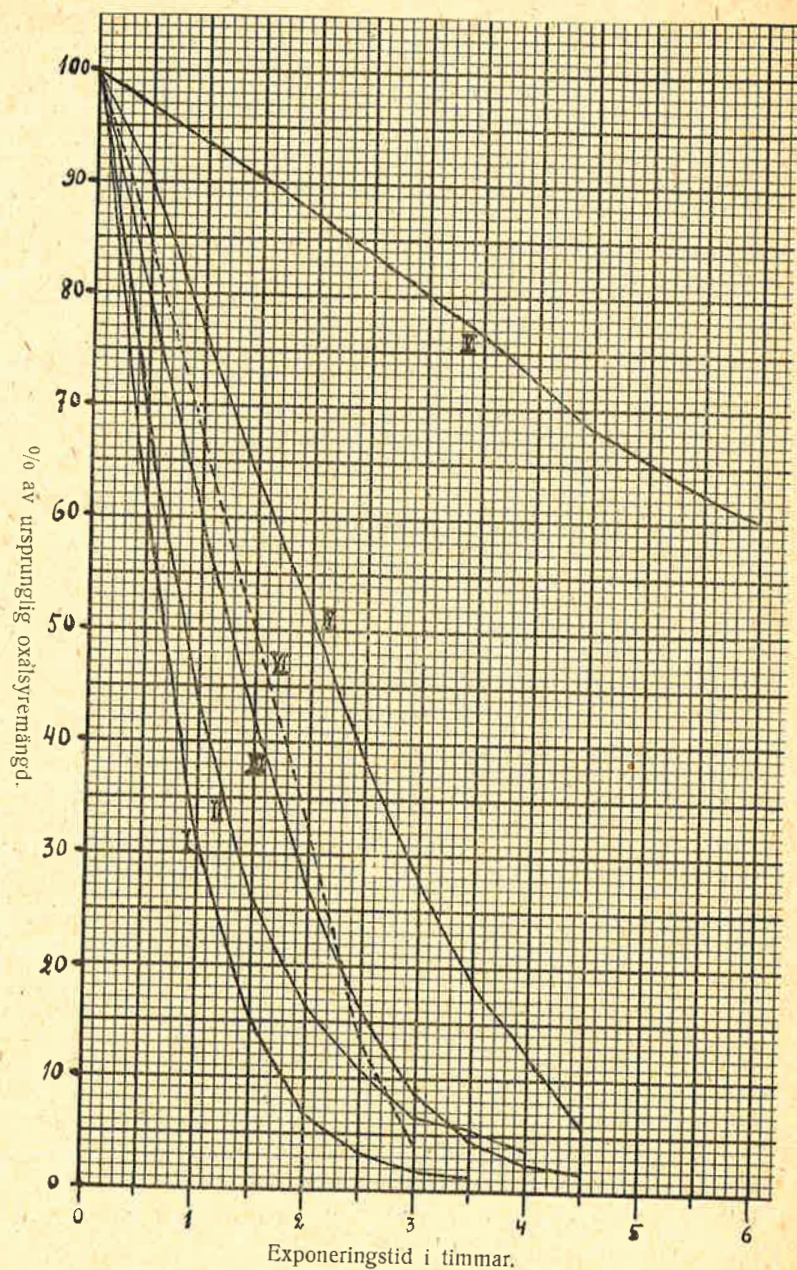
Undersökning av sönderdelningshastigheten.

För undersökning av oxalsyrans sönderdelningshastighet i närvaro av uranysalter användes blandningar av N/10 oxalsyrelösning och N/10 uranysulfatlösning, varvid förhållandet mellan dessa lösningars koncentration i blandningen underkastades variationer. Ur blandningen, som exponerades i direkt solljus, uttogs varje halv- och heltimme medels pipett en bestämd volym, som titrerades med KMnO₄-lösning för utrönande av mängden sönderdelad oxalsyra. Emedan blandningen exponerades i en rundkolv, utgöra de erhållna värdena för sönderdelningshastigheten ej något absolut mått av ljusstyrkans inverkan per ytenhet utan äro de endast jämförbara med varandra. Undersökning av sönderfallshastigheten skall framdeles utföras med användande av ett av planparallela glasplattor sammanfogat kärl, varvid ljusstyrkan per ytenhet är konstant.

Exponerings- tid i timmar	H ₂ SO ₄ -haltig oxalsyrelösning					H ₂ SO ₄ -fri oxalsyrelösn.
	50 cm ³ N/10 50 cm ³ N/10 UO ₂ SO ₄ -lösn.	50 cm ³ N/10 (COOH) ₂ -lösn. 25 cm ³ N/10 UO ₂ SO ₄ -lösn.	50 cm ³ N/10 (COOH) ₂ -lösn. 10 cm ³ N/10 UO ₂ SO ₄ -lösn.	50 cm ³ N/10 (COOH) ₂ -lösn. 5 cm ³ N/10 UO ₂ SO ₄ -lösn.	100 cm ³ N/10 (COOH) ₂ -lösn. 2 cm ³ N/10 UO ₂ SO ₄ -lösn.	50 cm ³ N/10 (COOH) ₂ -lösn. 5 cm ³ N/10 UO ₂ SO ₄ -lösn.
	I	II	III	IV	V	VI
	% sönderdelad oxalsyra					
1/2 t.	38,78	31,60	20,27	9,83	3,04	15,02
1 t.	68,64	56,28	39,76	22,94	6,44	32,13
1 1/2 t.	84,53	73,83	57,48	36,27	9,25	50,04
2 t.	93,03	83,64	72,83	48,14	12,83	67,31
2 1/2 t.	96,80	89,00	84,06	61,21	16,18	86,26
3 t.	98,10	93,16	91,14	72,51	19,98	95,96
3 1/2 t.	98,50	94,35	95,28	81,25	23,16	—
4 t.	—	96,13	97,64	87,51	27,33	—
4 1/2 t.	—	—	98,08	94,17	31,90	—
5 t.	—	—	—	—	34,58	—
5 1/2 t.	—	—	—	—	37,27	—
6 t.	—	—	—	—	39,61	—

Då uranysulfat-oxalsyrelösningen under någon tid hade exponerats i direkt solljus, observerades en svag grumling i densamma, beroende på bildning av uranooxalat, U(C₂O₄)₂, som ådagalägger att reduktion av uranyljonen i ringa grad ägt rum. Uppkomsten av denna fällning kunde ej iakttagas, då oxalsyrelösningen innehöll något fri svavelsyra, ej heller kunde i detta fall någon förändring av uranysaltlösningens färg observeras utan bibehölls den för UO₂-salterna karaktäristiska klargula färgen. Ett försök, som utfördes för att utröna huruvida en ren uranysulfatlösning i solljus skulle undergå någon reduktion, utföll negativt enär UO₂SO₄-lösningen, efter att i flere dagars tid hava bliv it exponerad i direkt solljus, ej förbrukade KMnO₄ vid titrering.

Största delen av försöken hava utförts med N/10 oxalsyrelösning



som innehöll svavelsyra så att lösningens normalitet med avseende å svavelsyra utgjorde 0,4 N. Resultaten av dessa försök återfinnas i tabellen å föregående sida. För jämförelses skull upptagas i tabellen även resultaten av ett försök, som utfördes med svavelsyrefri oxalsyra. Vid detta försök förmärktes efter c:a 3 1/4 timmes exponering en grumling i lösningen, varför densamma ej vidare analyserades. Ur de erhållna resultaten framgår dock, att svavelsyran verkar hämmande på reaktionen i det att densamma i närvaro av svavelsyra (IV) försiggår betydligt långsammare än i svavelsyrefri lösning (VI).

Vidstående grafiska tabell, uppgjord på grundvalen av siffervärdena i den numeriska tabellen, förtydligar oxalsyrans sönderfall och dess avhängighet av uranylaltets koncentration. Den streckade linjen visar oxalsyrans sönderfall i svavelsyrefri lösning.

Försök med färgade glas som ljusfilter.

För att utröna olika ljusstrålars inverkan på uranlylsulfat-oxalsyrelösningen, anställdes försök med olika färgade glasplattor som ljusfilter. Då en för fotografiska ändamål avsedd s. k. rubincylinder användes i detta syfte, hade ej ens efter 5 timmars oavbruten exponering i solljus någon sönderdelning av oxalsyran skett, vilket en titrering med KMnO_4 -lösning gav vid handen. Samma var förhållandet med ett grönt, med kromoxid färgat glas samt ett brungult, sannolikt med ferrioxid färgat glas. Då ett för analytiska ändamål avsett koboltglas användes som ljusfilter för en lösning, innehållande $20 \text{ cm}^3 \text{ N}_{/10} \text{ UO}_2\text{SO}_4$ — och $100 \text{ cm}^3 \text{ N}_{/10}$ svavelsyrefri oxalsyrelösning erhöles nedanstående resultat:

Reaktionstid	0/0 sönderdelad (COOH) ₂	Reaktionstid	0/0 sönderdelad (COOH) ₂
1/2 tim.	9,0	4 tim.	77,7
1 "	17,2	4 1/2 "	83,2
1 1/2 "	29,4	5 "	87,7
2 "	41,2	5 1/2 "	90,6
2 1/2 "	51,3	6 "	91,1
3 "	61,1	6 1/2 "	91,5
3 1/2 "	70,2		

Ur dessa försök framgår tydligt att de vid oxalsyrans sönderfall verksamma strålarna äro av kort våglängd och befinna sig i den violetta delen av spektrum.

Försök med färgade saltlösningar som ljusfilter.

1) CoCl_2 -lösning. Ett av planparallela glasplattor hopkittat glaskärl, vars inre ytor befunno sig på ett avstånd av 10 mm. från varandra, fylldes med ca 10 %-ig koboltklorid-lösning, varefter detsamma anbragtes som fönster för en invändigt omålad trälåda. I denna infördes en kolv, innehållande 10 cm^3 $\text{N}/_{10}$ UO_2SO_4 -lösning samt 50 cm^3 svavelsyrehaltig $\text{N}/_{10}$ oxalsyrelösning. Efter 2 timmars exponering i solljus analyserades lösningen och befanns härvid 25,69 % av oxalsyran hava sönderdelats.

2) CuSO_4 -lösning. En blandning av UO_2SO_4 - och $(\text{COOH})_2$ -lösningar av samma koncentration som i föregående fall exponerades med användande av en ca 5 %-ig kopparsulfatlösning som ljusfilter. Försöket gav följande resultat:

Reaktionstid:	% sönderdelad $(\text{COOH})_2$
2 tim.	59,46
4 "	88,87

3) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -lösning. Samma försök, som i föregående fall upprepades med användande av $\text{N}/_{10}$ (ca 2 %-ig) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -lösning som ljusfilter. Efter 1 timmes exponering titrerades lösningen med KMnO_4 -lösning och erhöles härvid som resultat, att 25,07 % av lösningens ursprungliga oxalsyrehalt sönderdelats.

Såsom ur ovananförla försök framgår, hava de använda lösningarna genomsläppt kemiskt verksamma strålar. Sannolikt är dock att en mera koncentrerad uranysaltlösning i rätt hög grad skall absorbera dessa strålar, ty det ligger nära till hands att antaga, att de av uranysaltlösningen absorberade ljusstrålarna åstadkomma oxalsyrans fotolys.

Tuomaskuonan analytisesti arvostelemisesta.

E. S. Tomula ja Greta Borenus.

I.

1855 oli Henry Bessemer keksinyt menetelmän, jonka avulla sulassa tilassa konvertorissa olevan takkiraudan hiili mangani- ja piipitoisuutta sopivalla tavalla puristetulla ilmalla käsittelemällä voitiin mielin määrin järjestää ja muuttaa se joko taottavaksi raudaksi tai teräkseksi. V. 1878 keksivät Thomas ja Gilchrist keinoon, jonka avulla fosforipitoisestakin takkiraudasta saadaan kunnollista taottavaa rautaa. V. 1879 patentoitiin Thomas-menetelmä, jonka mukaan Bessemer-konvertori sisustetaan emäksisillä aineilla, joihin fosfatiksi hapettunut fosfori sitoutuu raudan tullessa siitä vapautetuksi.

Vaikkakin jo näihin aikoihin oli viljelysmaan fosfatin tarve tunnettua, ei tuomaskuonalla aluksi ollut kysyntää. Sillä tuntien trikalsiumfosfatin vaikealiukoisuus pääteltiin, ettei emäksisellä tuomaskuonalla ole sanottavaakaan lannoituskykyä. V. 1885 tienoilla todettiin kemiallisilla tutkimuksilla ja lannoituskokeilla, että tuomaskuona kyllin hienoksi pulverisoituna on sittenkin tehokkaasti vaikuttava fosfatilannoitin. Heti alkoi tuomaskuonan kysyntä kasvaa, ja ennen pitkää siitä tuli tärkeä kauppatavara. Tehtaat alkoivat tuomaskuonaa kuulamylyissä hienontaa pyrkien siihen, että ainakin 75 % menisi A. K a h l i n seulan n:o 100 (reikäin läpimitta = 0,17 mm) läpi. 80-luvulla olikin hienojauhon määrääminen tuomaskuonaa kauppatavarana arvosteltaessa ratkaiseva, sillä hienojauheessa oleva fosforihappo oli maksun perusta.

90-luvun alussa kiinnitti W a g n e r ¹⁾ kuuluisissa lannotuskysymystä käsittelevissä julkaisuissaan huomiota siihen, että huolimatta yhtäsuurista hienojauhemääristä voi tuomaskuonan fosfativaikutus suuresti vaihdella. Saadakseen paremman perustan vaikuttavan

¹⁾ Düngungsfragen, Berlin 1894.

fosforihapon analytiselle määräykselle ehdotti Wagner¹⁾, että tuomaskuonaa käsiteltäisiin happamalla ammoniumsitratiiliuoksella. Anionin ja kationin suhteellista määrää hän useasti vaihteli, jolloin hapon suhteellinen määrä aina kasvoi. Paljon puheena antaneilla lannoituskokeillaan Wagner osotti, että tuomaskuonan vaikutus on suhteellinen sitratiiliukoisen fosforihapon määrään ja kielsi kaiken kauppaa-arvon sellaiselta tuomaskuonalta, mikä ei sisältänyt sitratiin liukenevaa fosforihappoa. Toukokuun 2 p:nä 1895²⁾ päätettiin Saksan maatalousmiesten, tuomaskuonanvalmistajain ja maanviljelyskemistien yhteisessä kokouksessa, että 1 p:stä heinäk. 1895 arvostellaan ja maksetaan tuomaskuona yksinomaan sitratiiliukoisen fosforihapon mukaan.

Tuomaskuonan emäksisyydestä saattaa helposti tulla mieleen, että vetyionilla on ainakin jonkinverran merkitystä fosforihapon liukenemisprosessissa. Se ilmenee myös, joskin melkoilla voitomaisena kehityksenä, Wagnerin liuottimien historiassa. Niinpä hän 90-luvun jälkipuoliskolla tulee siihen, että 2 %-sitronahappo paraiten soveltuu liuottimeksi tuomaskuonan vaikuttavaa fosforihappoa määrättäissä. 1898 tulikin Saksassa tavaksi arvostella tuomaskuona sen mukaan paljonko 5 g:sta kuonaa liukenee fosforihappoa 1/2 litraan 2 % sitronahappoa, kun seosta 1/2 tuntia sekoitetaan huiskutusaparattissa, sen pyöriessä 30—40 kertaa minutissa ympäri.

Vaikka tätä menetelmää on arvosteltu ankarastikin sekä teoretiselta että käytännölliseltä kannalta, on se sittenkin kansainvälisessä kaupassa miltei yksin määräävä. Teoretiseltä kannalta on professori Rindell³⁾ huomauttanut, verrattuaan tuomaskuonanalyysejä maa-analyyseihin siitä, ettei mainitun metodin mukaan saada selville tuomaskuonan fosforihapon liukenevaisuutta. Ja aivan oikein. Ei liukenevaisuudesta, mikä on fysiko-kemiallisesti kyllästyksen kautta mitattu, tässä voidakaan puhua. Mutta Rindellin⁴⁾ kokeista käy selville, että joskaan 2 % sitronahappo ei ole liuottimena missään erikoisasemassa, niin se kuitenkin, jos sen määrä verrattuna käsiteltävään tuomaskuonamäärään on

¹⁾ Chem. Ztg. 1894. S. 1153.

²⁾ Wagner, Chem. Ztg. 1895, S. 1407.

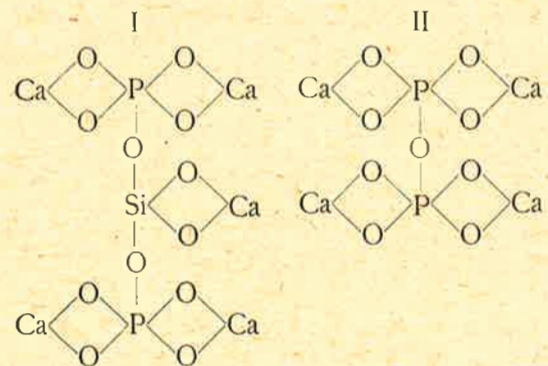
³⁾ Rindell, Ueber Löslichkeitsbestimmungen in der Agrikulturchemie. Helsingfors 1910.

⁴⁾ Rindell, loc. cit. s. 26—28.

kyllin suuri, voi liuottaa tuomaskuonan kaiken fosforihapon. Siis 2 % sitronahapon aktiivinen aciditeti eli vetyionikonsentraatio on riittävä hajoittamaan tuomaskuonan fosfatit.

Joskin poikkeuksia löytyy, arvostellaan tuomaskuona siis yleensä sen mukaan, paljonko se sisältää 2 %-sitronahappoon liukenevaa fosforihappoa. Sitronahappoon liennut fosforihappo määrätään meillä ja muuallakin Skandinaviassa kauppa-analyseja tehtäessä saksalaisten yleismetodien mukaan¹⁾. Ennen lopullista määräystä on Kellnerin²⁾ mukaan koetettava sisältääkö liuos niin runsaasti piihappoa, että se Böttcherin³⁾ mukaan fosforihappoa saostettaessa erottuisi liuoksesta. Kellner-koe suoritetaan siten, että 50 cc sitronahappoista ekstraktia keitetään yhtäsuuren volymin kanssa sitä varten valmistettua ammoniakalista sitratiiliuosta 1 minuutti. Sitten noin 10 minuutin kuluttua tehdään happameksi suolahapolla. Jos näin menetellen saostuu piihappoa, on piihappo ennen fosforihapon saostusta poistettava suolahapon kanssa vesi-hauteella haihduttaen⁴⁾.

Sen mukaan mitä nykyään tiedetään tuomaskuonan ja sen fosfatien kokoomuksesta on enempi kuin todennäköistä, että samalla kuin fosforihappo menee liuokseen myös piihappo⁵⁾ seuraa mukana. Sillä nykyisen käsityksen mukaan on tuomaskuonan fosforihappo pääasiassa kahtena yhdistyksenä, nim. kiteytyvänä kalsiumsilikofosfatina, jolle on esitetty strukturikaava I



¹⁾ Vereinbarungen des Verbandes Landw. Versuchs-Stationen i. D. R.

²⁾ Kellner, Chem. Ztg. 1902 S. 1151.

³⁾ Chem. Ztg. 1897. S. 168 ja 783.

⁴⁾ J. König, Untersuchung landw. u. gewerblich wichtiger Stoffe. S. 191.

⁵⁾ Wagner, Chem. Ztg. 1894, S. 1511 ja 1933.

Näyte N:o	2 0/0-sitronahappoon liuennut P ₂ O ₅				Kellner-koe	Kokonais-P ₂ O ₅			
	SiO ₂ mukana		SiO ₂ poissa			Yksityiset havainnot	Keski-arvot		
	Yksityiset havainnot	Keski-arvot	Yksityiset havainnot	Keski-arvot					
I	14,15 0/0 14,38 "	}14,27 0/0	13,80 0/0 13,82 "	}13,81 0/0	—	17,85 0/0 18,01 "	}17,93 0/0		
II	16,55 0/0 16,41 "		}16,52 "		15,84 0/0 15,86 "	}15,85 "		+	18,38 0/0 ²⁾ 17,62 "
III	13,52 0/0 13,23 "	}13,45 "		12,75 0/0 12,95 "	}12,85 "		+	17,46 0/0 17,45 "	}17,46 "
	13,46 "								
	13,47 "								
IV	15,81 0/0 15,86 "	}15,82 "	15,56 0/0 15,51 "	}15,54 "	—	19,86 0/0 19,80 "	}19,83 "		
	15,77 "								
V	18,01 0/0 17,91 "	}17,99 "	17,16 0/0 16,99 "	}17,08 "	— ¹⁾	19,64 0/0	}19,73 "		
	18,01 "					+		19,81 "	
VI	14,74 0/0 14,92 "	}14,84 "	14,56 0/0 14,38 "	}14,47 "	—	18,52 0/0 ²⁾ 17,85 "	}18,19 "		
	15,04 "								
	14,64 "								

sekä emäksisenä trikalsiumfosfatina CaO · Ca₃(PO₄)₂ eli Ca₄P₂O₉, kaava II, jos se tahdotaan esittää Joly'n³⁾ tuomasfosforihapon suolana. Että fosforihappo tosiaankin voi sitoa enemmän kalkkia kuin sitä löytyy trikalsiumfosfatissa Ca₃(PO₄)₂, on Berthelot⁴⁾ osottanut. Kumpi näistä yhdistyksistä on jossain tuomaskuonassa voitolla riippuu happamien ja emäksisten aineiden suhteellisesta paljoudesta konvertorissa joskin arvellaan, että yhdistys Ca₄P₂O₉ on yleisesti voitolla.

1) Tässä tapauksessa antoi Kellner-koe milloin negatiivisen milloin positiivisen tuloksen.

2) Nämä arvot, jotka ovat huomattavasti suuremmat kuin rinnakkaisanalysien tulokset, on saatu siten, että saostuma on ennen filtrausta saanut seistä yön. Vastuudessa tulemme kokonaisfosforihappoa määrätessämme näin menetelmään, sillä Saksassakin on viime aikoina alettu näin tehdä.

3) Joly, Compt. rendus 100. 447.

4) Basset, Z. f. anorg. Chem. 59, 44.

Näin ollen katsoimme olevan syytä muutamilla kokeilla tarkastaa Kellner-reaktion herkyttä ja tarkoitustaan vastaavuutta. Sitä varten määräsimme 6 tuomaskuonanäytteessä 2 0/0-sitronahappoon liukenevan fosforihapon ensin suoraan tavallisin tavoin ja sitten poistettuumme piihapon 2 0/0-sitronahappoliuoksesta. Samalla tehtiin Kellner koe kullakin liuoksella. Tulokset ovat taulukossa siv. 99.

Tarkastaessamme tätä taulukkoa havaitsemme ensinnäkin, että vaikka Kellner-koe on negatiivinen, niin silti on piihappoa saostunut fosforihapon mukana, kuten näytteet I, III, IV ja VI osottavat. Näissä tapauksissa on saostunut piihappoa seuraavat määrät:

I 0,46 0/0
III 0,60 "
IV 0,28 "
VI 0,37 "

Kellner-koe on positiivinen ainoastaan näytteessä II, missä, jos ei piihappoa poisteta saostuu 0,67 0/0 piihappoa fosforihapon mukana. Vielä on huomattavaa, että näytteessä V, missä suoran määräyksen ja piihapon poistamisen jälkeen suoritettujen määräyksen ero on 0,91 0/0, niin silti on Kellner-koe milloin positiivinen milloin negatiivinen. Siis sen kokeen positiivisuus ei ole suorassa suhteessa piihapon määrään sen kasvaessaan. Edellisestä selvinnee, että 2 0/0-sitronahappoon liuennutta fosforihappoa määrättäessä ei Kellner-kokeesta voida vetää mitään johtopäätöksiä, onko piihappo poistettava vai eikö. Samalla näistä kokeista selvinnee, että piihappo on aina poistettava, sillä muuten saadaan liian suuria arvoja fosforihapolle ja joudutaan, tai on jouduttu, ostamaan piihappoa fosforihappona. Tämä seikka olisi mielestämme tulevaisuudessa lannotusaineiden kauppaa ja kemiallista tarkastusta lainsäädännöllä ohjailtaessa huomioon otettava.

Kun mielestämme se menetelmä, jolla sitronahappoextraktista piihappo poistetaan, ei tarjoa kylliksi takeita siitä, että siten tosiaankin kaikki piihappo saadaan pois, niin määräsimme siihen liuenneen fosforihapon molybdatimetodin mukaan siten kuin Jörgensen¹⁾ perusteellisten tutkimustensa mukaan ohjaa. Hän

1) Jörgensen Zeitschr. f. Anal. 45. 273.

saostaa fosforihapon ammoniummolybdatilla. Ensin saostuu sulfidien vaikutuksesta vihertävä sakka, mikä asetetaan 10 minuiksi 50 asteiseen veteen ja sekotellaan. Saostuman väri muuttuu normaliksi. Se filtrataan, pestään ja liuotetaan, kuten molybdatisaostuma ainakin. Ammoniakaliseen liuokseen, lisätään kuumana tipottain magnesiomixtura ja sitten tarpeeksi ammoniakkia sekä sekotetaan, kunnes saostunut ammoniummagnesiumfosfati on kiteinen. Näin menetellen ei piihappo vallaan pahoin häiritse, sillä hänen mukaansa on 0,025 g¹⁾ piihappoa näissä olosuhteissa vielä aivan vaaraton oikean fosforihappoanalysin suorittamiselle. Jörgensenin metodi antoi seuraavat tulokset:

Näytteen N:o	2 0/0-sitronahapp. liuk. P ₂ O ₅	
	Yksit. havainnot.	Keskiarvot
I	13,91 0/0 ja 14,00 0/0	13,95 0/0
II	16,09 " " 16,19 "	16,14 "
III	13,22 " " 13,30 "	13,26 "
IV	15,65 " " 15,59 "	15,62 "
V	17,60 " " 17,55 "	17,58 "
VI	14,41 " " 14,40 "	14,41 "

Verratessamme näitä tuloksia siv. 100 esitettyihin havaitsemme, että ne lankeavat joka näytteessä niiden arvojen väliin, kun on saatu poistamatta piihappoa ja siten, että piihappo on poistettu yleisten saksalaisten ohjeiden mukaan. Siis käy selville, että tähän Jörgensenin metodiin, mikä on Tanskassa maatalousministerin vahvistamaksi yleiseksi metodiksi hyväksytty²⁾, ei piihapon läsnäolo ainakaan niin huomattavasti vaikuta kuin saksalaiseen metodiin. Lisäksi ovat tulokset näytteissä I, II, IV ja VI lähempänä sitä arvoa, kun on saatu piihapon poistamisen jälkeen. Samalla selvisi, että haihduttamalla sitronahappoextraktia suolahapon kanssa vesihauteella kunnes siirappimainen jäännös ei enää haise suolahapolle saadaan oikeampia tuloksia, kuin Jörgensenin molybdatimenetelmän mukaan. Vielä on kuitenkin

¹⁾ Jörgensen loc. cit. 45. 311.

²⁾ Faelles Arbejdsmetoder. Fastsatte av Landbrugsministeriet.

Jörgensenin metodilla se hyvä puoli, että yksityiset määräykset lyövät paremmin yhteen kuin ne tulokset, joita saadaan piihappoa poistamatta. Se onkin tärkeä seikka. Sillä kun piihappoa poistamatta fosforihappo määrätään sitratimenetelmän mukaan, jolloin yhdellä kertaa saadaan sitä enemmän toisella kertaa vähemmän filtrumille, niin ovat tulokset myös toisistaan poikkeavia. Tästä osittain johtuukin kansainvälisen tuomaskuonan kaupan vaikeudet, kun eri laboratorioissa saadut tulokset eivät lyö yhteen. Kun tähän tulee vielä lisäksi erilaisesta näytteenottotavasta johtuvat erilaisuudet, niin voivat poikkeukset kahden analysin välillä tulla siksi huomattaviksi, että syntyy myyjän ja ostajan välillä sängen vakavaakin erimielisyyttä. Mutta vaikka näytekin on suurimmalla huolella otettu ja sekotettu poikkeavat eri laboratorioiden tulokset jossain määrin toisistaan kuten seuraava taulukko osoittaa.

Näytteen N:o	Münster ¹⁾		Helsinki ²⁾		Kööpenhamina ³⁾	
	2 0/0 sitr. l. P ₂ O ₅	kokonais P ₂ O ₅	2 0/0 sitr. l. P ₂ O ₅	Kokonais P ₂ O ₅	2 0/0 sitr. l. P ₂ O ₅	kokonais P ₂ O ₅
III	13,76 0/0	17,53 0/0	13,45 0/0	17,46 0/0	13,84 0/0	17,61 0/0
VI	15,12 0/0	18,54 0/0	14,84 0/0	18,19 0/0	15,18 0/0	17,86 0/0

Vielä koetimme poistaa ekstraktista sitronahapon hapettamalla se. Sillä se on juuri sitronahappo, joka aiheuttaa ne monet vaikeudet, mitkä ovat voitettavina siihen liuenutta fosforihappoa määrättäissä. Jos nim. ei olisi sitronahappoa, niin piihapon täydellinen poistaminen olisi helposti suoritettavissa hapoilla korkeammassa lämmössä, jolloin se anhydridinaan voitaisiin pois filtrata. Näin ollen haihdutimme 100 cc tavallisin tavoin saatua 2 0/0-sitronahappoextraktia pieneen tilaan, kun siihen ensin olimme lisänneet rikkihappoa ja natriumpersulfatia (Na₂S₂O₈). Natriumpersulfatissa on kaksi sulforyhmää sidottu peroxidiryhmällä (—O·O—) keskenään, joten se happojen läsnä ollessa on voimakas hapetin. Lopuksi lisättiin vielä muutamia tippoja savuavaa typpihappoa, jolloin jäännös muuttui vaaleaksi. Haih-

¹⁾ Landwirtschaftliche Versuchs-Station.

²⁾ Maanviljelys- ja Kaupakemiallinen Laboratorio.

³⁾ V. Steins Analytisk-kemiske Laboratorium.

duttamista jatkettiin kunnēs alkoi kehittyä raskaita valkeita höyryjä. Näin menetellen olisi luullut organisen aineen tyystin hajaantuvan ja piihapon saostuvan. Mutta kuten seuraavassa esitetyt tulokset osottavat, ei aivan niin käynyt.

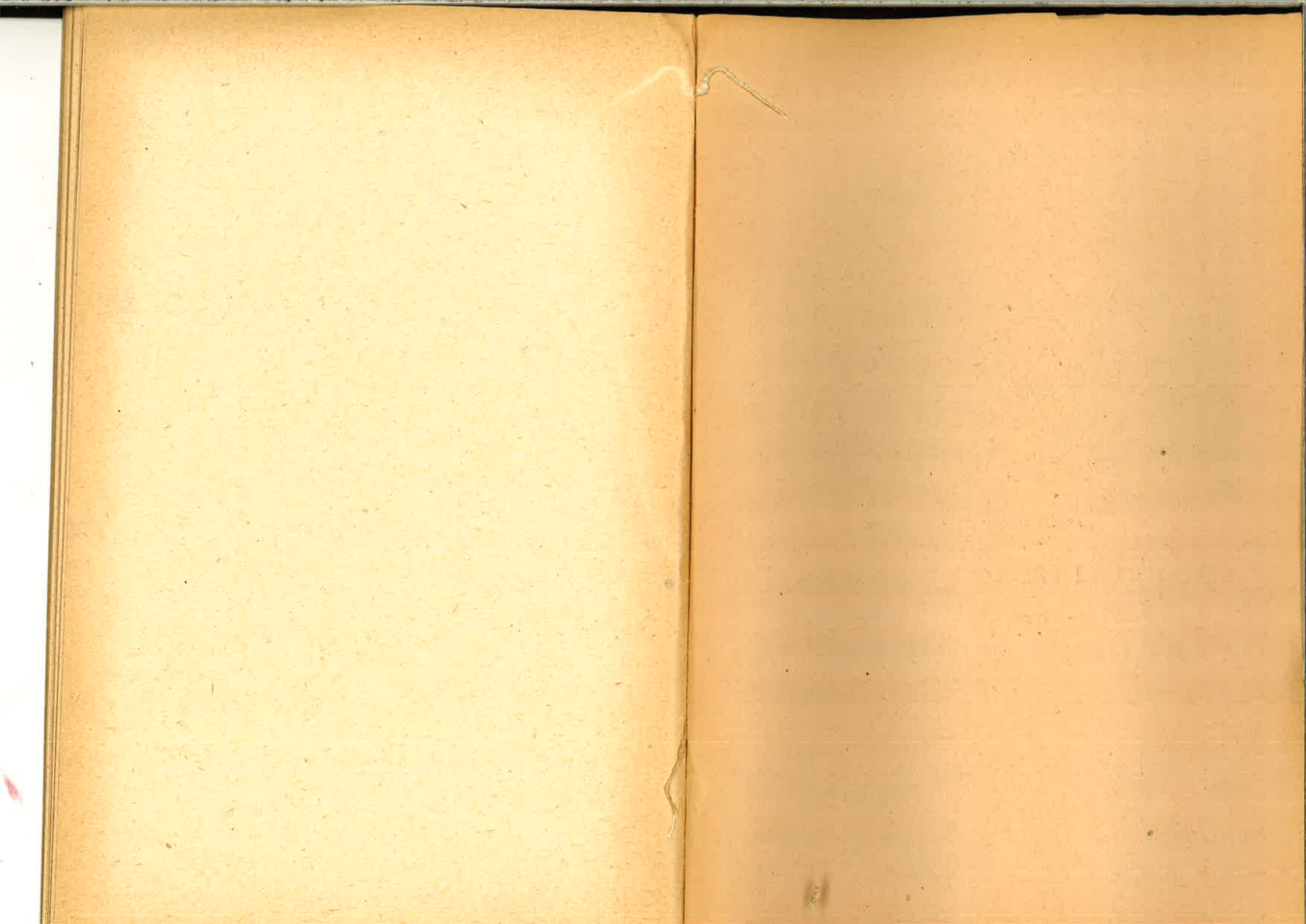
Näytteen N:o	2 0/0-sitronahapp. liuennut P ₂ O ₅	
I	14,25 0/0	} 14,23 0/0
	14,20 "	
II	16,50 0/0	} 16,40 0/0
	16,30 "	
III	13,20 0/0	} 13,27 0/0
	13,34 "	
IV	15,71 0/0	} 15,73 0/0
	15,74 "	
V	17,39 0/0	} 17,46 0/0
	17,53 "	
VI	14,87 0/0	} 14,78 0/0
	14,70 "	

Jos näitä tuloksia vertaamme siv. 100 ja 101 esitettyihin tuloksiin niin huomaamme, että nämä jossakin tapauksissa (III, IV, V) lähenevät Jørgensenin metodin tuloksia, mutta yleensä enempi lähenevät niitä, kuin saadaan sitratimenetelmän mukaan poistamatta piihappoa.

Edellisen perusteella siis arvostellaan tuomaskuona oikeimmin, jos 2 0/0-sitronahappoon liuennut fosforihappo määrätään Böttcherin mukaan, kun ensin on piihappo poistettu. Lähelle näin saatuja arvoja tullaan myös Jørgensenin molybdati-metodia käyttäen.

(Jatk.)

Maanviljelys- ja kauppakemiallinen Laboratorio. 25. XII. 1921.





AFFÄRSHUS V. KAJEN 12, HELSINGFORS

Vårt kontor är inrymt i detta hus

Specialaffär i Kemikalier

för

Industri- och Laboratoriebehov

ALINKO HANDELS A/B

Helsingfors

Interurban telefon 84 46

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS

MEDDELANDEN

utkommer tillsvärdare med 4 nummer årligen. **Prenumeration** på tidsskriften mottages av redaktionen under adress fil. dr **Bertil Nybergh**, Helsingfors, Konstantinsgatan 15 A. Priset för årgång är 20 mk.

SUOMEN KEMISTISEURAN

TIEDONANTOJA

ilmeistyy toistaiseksi 4 kertaa vuodessa. Aikakauskirjan **tilauksia** vastaanottaa toimitus osotteella fil. tri **Bertil Nybergh**, Helsinki, Konstantininkatu 15 A. Hinta 20 mk. vuosikerralta.