

1922

**FINSKA  
KEMISTSAMFUNDETS  
MEDDELANDEN**

**SUOMEN  
KEMISTISEURAN  
TIEDONANTOJA**

**INNEHÅLL:**

Finska Kemistsamfundets och Kemiska Sällskapets i Åbo möten. — Om vattenångdestillationen. — Alkoholhaltens inverkan på ölets hållbarhet. — Om radikalvandringar hos mjölksyrehomologer. — Försök att ur kåda isolera nativa hartssyror. — Om beräkning av temperaturvariationen i ett kemiskt reagerande system. — Om bestämning av små mängder metall i födoämnen samt av metallkärls löslighet. — Föreningen för Kemisk Industri. — Litteratur. — Notiser.

**SISÄLLYS:**

Suomen Kemistiseuran ja Turun Kemistiseuran kokoukset. — Vesihöyrytislauksesta. — Alkoholipitoisuuden vaikutus oluen pysyvyyteen. — Maitohappohomologeilla tapahtuvista radikalisiirroksista. — Kokeita eristää luontaisia hartsihappoja pihkasta. — Lämpövaihtelun laskemisesta kemiallisesti reagoivassa systemissä. — Pienien metallimäärien määraamisestä ravintoaineissa ja metalliastiaain liukoisuusmääräyksistä. — Kemian Teollisuuden Yhdistys. — Kirjallisuutta. — Uutisia.

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS  
MEDDELANDEN

SUOMEN KEMISTISEURAN  
TIEDONANTOJA

---

ÅRGÅNG XXXI VUOSIKERTA

1922

HELSINGFORS — 1923 — HELSINKI

## INNEHÅLLSFÖRTECKNING — AINEHISTO.

### Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

	Sid. — Siv.
Protokoll — Pöytäkirjat .....	1, 4, 43
Årsberättelse — 1921 — Vuosikertomus .....	7
Medlemsförteckning — Jäsenluettelo .....	38

### Kemiska sällskapet i Åbo.

Protokoll .....	11, 49
Årsberättelse 1921 .....	9

### Uppsatser och referat. — Kirjoituksia ja seloituksia.

<i>Amberger, Albin:</i> Alkoholhaltens inverkan på ölets hållbarhet .....	54
<i>Aschan, Ossian:</i> Inverkan av nitrosylklorid och salpetersyrighet på pinabietinsyra .....	14
” ” Försök att ur kåda isolera nativa hartssyror .....	69
Föreningen för Kemisk Industri (referat) .....	34, 89
<i>Järvinen, K. K.:</i> Pienien metallimäärien määramisestä ravintoaineesta ja metalliastiain liukoisuus määryksistä .....	87
<i>Nybergh, Bertil:</i> Om uppkomst av friktionselektricitet i patronladdningsmaskiner .....	17
” ” Om radikalvandringar hos mjölksyrehomologer .....	63
<i>Sumelius, Oscar:</i> Om titrimetrisk kolsyrebestämning i karbonater .....	28
<i>Wasastjerna, Jarl A.:</i> Om beräkning av temperaturvariationen i ett kemiskt reagerande system .....	74
<i>Virtanen, Artturi I.:</i> Vesihöyrytlauksesta .....	51

### Finska Kemistsamfundets Meddelanden Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 1922.

Totalt sidosantal 94. Därav utgöra:	
Protokoll .....	26
Organisk och fysikalisk kemi .....	16
Organisk kemi .....	14
Teknisk och industriell kemi .....	20
Näringsmedlens kemi .....	16
Notiser, litteratur .....	2

### Tryckfel — Painovirheitä.

- Std. 17 rad 12 uppifrån står *över* bör vara *även*  
" 18 " 8 " bör vara *för ett sådant antagande*  
" " " 14 " står *vid* bör vara *för*  
" 23 hava förklaringarna till kurvan bortfallit:  
A: Manöverkrut, B: Grafiterat krut, abskissan volt,  
ordinatan antal krutmått  
" 24 i tabellen står *i min* bör vara *i mm*  
" 25 rad 17 uppifrån " *svårighet* bör vara *svårighet*,  
" 37 " 4 " " *fabrik*, bör vara *fabrik och*  
" 39 " 5 nedifrån har bortfallit medlemmen *Harry Levón*, fil. kand.  
" 42 " 4 o. 5 " anges medlemsantalet till *166* bör vara *196*.

## FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN

## SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA

XXXI årg.

1922 \* N:o 3—4

XXXI vuosik.

### INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets och Kemiska Sällskapets i Åbo möten. — Om vattenångdestillationen. — Alkoholhaltens inverkan på ölets hållbarhet. — Om radikalvandringar hos mjölkkyrehomologer. — Försök att ur kåda isolera nativa hartssyror. — Om beräkning av temperaturvariationen i ett kemiskt reagerande system. — Om bestämning av små mängder metall i födoämnen samt av metallkärls löslighet. — Föreningen för Kemisk Industri. — Litteratur. — Notiser.

### SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran ja Turun Kemistiseuran kokoukset. — Vesihöyrytislauksesta. — Alkoholipitoisuuden vaikutus oluen pysyvyyteen. — Maitobappohomologeilla tapahtuvista radikaaliirroksista. — Kokeita eristävä luontaisia hartsihappoja pihkasta. — Lämpövaihtelun laskemisesta kemiallisesti reagoivassa systemissä. — Pienien metallimäärien määrittämisestä ravintoaineissa ja metallastain liukoisuusmääräyksistä. — Kemian Teollisuuden Yhdistys. — Kirjallisuutta. — Uutisia.

## Finska kemistsamfundet — Suomen kemistiseura.

### Möte. — Kokous.

#### 11. IV. 1922.

§ 1. Ordf. meddelade att styrelsen justerat protokollet från samfundets möte den 8 mars.

§ 2. Till nya medlemmar invaldes: dr *J. B. Bergström*, Fiskars och provisor *M. Vuokko*, Helsingfors, föreslagna av drr Östling och Nybergh samt fru *M. Nybergh*, Helsingfors, föreslagna av drr Östling och Nordström.

§ 3. Prof. *G. A. Bredenberg* höll ett föredrag i *margarinfrågan*. Tal. redogjorde för margarintillverkningens uppkomst på 1870-talet samt skildrade hurusom den stigande efterfrågan tvingade att söka andra råmaterial än de tidigare uteslutande använda animaliska fetten. Från växtriket togos allt flere fett, jordnötsolja, bomullsfröolja o. a. hos oss tidigare fullkomligt okända födoämnen; men av innevånarna i sydliga länder allmänt brukade i hushållet. Tal. övergick så till våra förhållanden och beräknade approximativt smörkonsumtionen i landet samt betonade den i nationalekonomiskt hänseende stora vinst, som ett allmännare förtärande av margarin skulle medföra. Tal. lämnade så en redogörelse för margarintillverkningen hos oss, vilken sker med goda råämnen och enligt snygga metoder som borde tillfredsställa alla fordringar. Före-

draget belystes med levande bilder tagna från A/B Elos fabrik i Hangö.

Prof. *Aschan* tackade för det intressanta föredraget och berörde bl. a. frågan om smöraromen. Tal. framhöll att de försök som utförts att „syntetiskt“ ernå denna arom visat att en konstgjord framställning ej låter sig genomföra. I övrigt betonade tal. den höga ställning margarinindustrin hos oss intar och ansåg dess produkter överträffa de skandinaviska, tyska och holländska margarinsorterna. Tal. ansåg att mera agitation borde bedrivas för en allmännare förtäring av margarin, vilket nationalekonomiskt vore av den största betydelse. Till sist framhöll tal. att det faktum att margarin är vitaminfattigare än smör icke torde kunna tillmätas något avgörande inflytande. Vid klinikerna härstades har margarin allmänt använts; dessutom anförde tal. ett uttalande av en svensk fysiolog, varur framgick att vitaminbristen i margarin väl kan läckas genom tillförsel av vitaminer med andra födoämnen, s. s. mjölk och grönsaker. Ytterligare deltog i diskussionen *föredr.*, dr *Turpeinen* och ing. *Pyhälä*.

§ 4. Mag. *O. Sumelius* lämnade ett meddelande om *titrimetrisk bestämning av kolsyra i karbonater* varvid tal. redogjorde för en å Helsingfors stads laboratorium utarbetad förbättring av tidigare metoder, vilken lämnar tillförlitliga resultat. — Föredraget ingår i samfundets tidskrift. — I den efterföljande diskussionen deltog prof. *Aschan*, mag. *Järvinen*, ing. *Pyhälä*, dr *Buch*, *Nybergh* och *Östling*, vilken sistnämnda meddelade att han arbetat med en liknande metod, som ofta använts vid fysiologiska försök.

§ 5. Ordf. meddelade att styrelsen vidtagit särskilda åtgärder för utrönandet av lämpliga föredragare till det första periodiska forskaremötet, men att definitiva svar ännu ej ingått.

§ 6. Ordf. anmälde att enligt styrelsens förslag vårmötet skulle begås med en utfärd till firman Valios industriella anläggningar, på tid som senare skulle meddelas.

§ 7. Vid mötet närvaro 21 av samfundets medlemmar.

#### Extra möte. — Ylimääräinen kokous.

29. IX. 1922.

§ 1. På förslag av styrelsen beslöt samfundet att på prof. Rindells 70-årsdag den 1 okt. anhålla att få kalla honom till hedersledamot av samfundet. En deputation bestående av prof. Bredenberg (ordf.), dir. Bergman och dr Qvist, fick i uppdrag att framföra samfundets lyckönskningar samt ovannämnda beslut.

#### Möte. — Kokous.

11. X. 1922.

§ 1. Till nya medlemmar intogos: prof. *W. Backman* och prov. *J. Jörgensen*, Wasa, föreslagna av apot. Nyman och dr Keto, fil. mag. *A. Poijärvi* föreslagen av dr Nybergh och mag. Levón samt ingenjören, överstel. *K. Solin* föresl. av prof. Hirn och dr Nybergh.

§ 2. Prof. Bredenberg meddelade att han i enlighet med samfundets beslut, tillsammans med dir. Bergman och dr Qvist uppvaktat prof. Rindell på hans 70-årsdag. Tal. hade härvid erinrat om det stora och värdefulla forskarbete jubilaren utfört, särskilt inom agrikulturkemin, samt om det levande intresse denne städse lagt i dagen för kemistsamfundet, vilket därför uttryckt sin önskan att få kalla honom till sin hedersledamot. Prof. Rindell hade härpå svarat och djupt rörd tackat för hedersbetygelsen. — Samfundet beslöt enhälligt utse prof. Rindell till hedersledamot av samfundet.

§ 3. Direktör *A. Amberger* höll föredrag om *Olika alkoholhalts inverkan på ölets hållbarhet*, varvid tal. delgav en del rön vid A/B Sinebrychoffs fabrik samt framlade resultaten av de undersökningar som å firmans laboratorium utförts för att klargöra orsaken till det alkoholsvaga ölets dåliga hållbarhet. Föredraget kommer att ingå i samfundets tidskrift. — Ordf. frambar samfundets tack för det instruktiva och aktuella föredraget. — Prof. *Aschan* nämnde att mjölksyrans konserverande inverkan väl varit bekant, men att det var intressant att erfa att även små koncentrationer verka hämmande på bakterieutvecklingen. Tal. påpekade att en dylik undersökning kommer att vara av den största betydelse vid den snara utredningen av alkoholfrågan, då den visade nödvändigheten av att en mindre höjning av ölets alkoholprocent tilläts. Icke minst viktigt är, såsom föredr. påpekat, att ett gott öl kunde motverka bruket av spritdryckerna. Tal. föreslog därför att styrelsen skulle hava frågan i åtanke för att vid en eventuell revision av förbudslagen utöva påtryckning. Yttermera höll tal. före att en samverkan med Suomalaisten kemistien seura vore tänkbar och önskvärd, då samtliga landets kemister borde kunna förena sig om ett samfällt uttalande i denna viktiga fråga. — Prof. *v. Wendt* påpekade att en höjning av ölets tillåtna alkoholhalt till 2 vikts-procent, som redan skulle medföra någon förbättring, lättare kunde beviljas. Kanhända skulle t. o. m. en ytterligare ökning med några tiondedels % godkännas. I Sverige är gränsen f. n. 3 vikts %. — I övrigt ansåg tal. det icke omöjligt att öl med mindre hållbarhet, främst grumligt sådant, kunde medföra digestionsstöringar. Häröver borde statistik av läkare upprättas. — *Föredr.* meddelade i anslutning till föreg. tal. att grumligt öl uppstår genom efterjäsning, då allt socker icke utjäst och att utfälld jäst var orsak till grumlingen. —

§ 4. Everstiluutn. *K. Solin* piti esitelmän *maamme sulfitispriin tuotantomahdollisuuskisistamme ja kokeista sulfitispriin käytöstä moot-*

*torijoneuvoissa.* Puhuja selosti aluksi spriin valmistusta sulfitijälkilipeestä. Käyttämällä tätä menetelmää kaikkien sulfitisellulosatehtainten yhteydessä, voitaisiin, arvioi puh., Suomessa valmistaa yli 7 milj. litraa spriiä vuodessa. Toistaiseksi on ainoastaan yksi tehdas täydessä kunnossa ja käynnissä. —

Sotalaitokselle olisi erittäin tärkeää, että sodan sattuessa voitaisiin turvautua kotimaiseen moottoripolttoaineeseen. Jo kauan on ollut tunnettua, että spriiä voidaan hyvin käyttää tähän tarkoitukseen. Autojoukoissa on kokeiltu erilaisten kotimaisten raakaaineiden, kuten alkoholin, puubensolin ja eetterin sekoituksilla, jo koetettu saada syntymään sellainen polttoaine, jolla suurin piirtein katsoen olisi bensiinin edut ja jota voitaisiin käyttää muuttamatta moottorin rakennetta. Vaikkakaan kokeet, joita on suoritettu prof. Kyrklundin johdolla, eivät vielä ole lopussa, voidaan kuitenkin jo todeta, että voidaan valmistaa kotimainen polttoaine, jolla on tyydyttävät ominaisuudet: moottorit saadaan helposti käyntiin ja mitään polttoaineen vahingollisia vaikutuksia ei ole havaittu. Lisäämällä puubensolia on lisäksi aikaansaatu spriin denaturoituminen, mikä estää sen käytäntöä nautintoaineena. — Esitelmä julaistaan Teknillisessä aikakauslehdessä. Puheenj. kiitti erittäin mielenkiintoisesta esitelmästä, jonka jälkeen seurasi vilkas *keskustelu.*

Prof. *Aschan* framhöll att varje kemist måste med beklagande förnimma det faktum att ett råmaterial som sulfituluten oanvänd får avrinna; tillverkningen av sulfitsprit ligger hos oss nu nästan fullständigt nere. Det vore därför glädjande att krigsmakten tagit upp den även ur försvarssynpunkt viktiga frågan om sulfitsprit som motorbränsle. — Dr *Nybergh* frågade huruvida några prisuppgifter från den tillämnade överenskommelsen mellan resp. myndigheter kunde erhållas, vartill *föredr.* genmälde att det på frågans förberedande stadium syntes honom för tidigt att ingå härpå. — *Mag. Brofeldt* delgav några data ang. tillverkningskostnaderna för sulfitsprit för närvarande i Finland. År 1921 räknade man med max. 5:30, min. 3:33 mark per liter. I händelse Tornators vinstandel medräknas bliva dessa tal 8:19 resp. 6:20, i medeltal 6:90 mark per liter. — Inalles har hos oss tillverkats 270 000 ltr sulfitsprit, men åtgången har varit liten: 130 000 ltr finnas ännu på lager. Tal. såg mörkt på sulfitsprits konkurrenskraft och meddelade några data även från utländska fabriker. Export av sulfitsprit vore åter knappast tänkbar då „melass“-spriten ställer sig något över 5:— mk l fritt i finländsk hamn. — Prof. *Aschan* citerade en del uttalanden av prof. Hägglund vilka gingo i motsatt riktning och anförde bl. a. att i Sverige redan 9 000 000 ltr tillverkats. — I anslutning till förslaget om denaturering av sulfitsprit med s. k. träbensol, meddelade tal. att han redan för c:a 10 år sedan undersökt sistnämnda trädestillationsprodukt och även nu var sysselsatt med frågan. Tal. demonstrerade ett prov av sprit försatt med träbensol och påvisade svårigheten att genom vattentillsats avskilja denatureringsmedlet: den

obehagliga skarpa smaken kvarstannar. Här förelåg utan tvivel ett för tekniska ändamål lämpligt slag av denaturerad sprit, för vilket vederbörande ej behövde hysa betänkligheter.

§ 5. *Mag. M. Brofeldt* demonstrerade prov på olika denaturerade spritsorter, vilka nu stå till salu hos Socialministeriet.

§ 6. Vid mötet närvaro 28 av samfundets medlemmar.

## Möte. — Kokous.

15. XI. 1922.

§ 1. Ordf. meddelade att protokollen från samfundets möten 11. IV, 29. IX och 11. X justerats av styrelsen.

§ 2. Till nya medlemmar intogos apotekar *E. Reims* och provisor *J. Åkerman*, Åbo, föreslagna av dr *Qvist* och dir. Bergman samt ing. *W. Westerholm*, Helsingfors, föreslagen av prof. Hirn och dr *Nybergh*.

§ 3. Prof. T. Hirn höll ett föredrag om *tillgodogörandet av stubbar och annat skogsavfall genom extraktion.* Den sedan gammalt hos oss brukliga metoden torrdestillationen, vilken ännu i Finland i flertalet fall kommer till användning, motsvarar, framhöll tal., icke ett rationellt utnyttjande av skogsavfallet. Torrdestillationen medför en icke obetydlig ämnesförlust och produkterna, tjäran och terpentinoljan, äro oraffinerade ej så eftersökta och därför ofta svåra att avyttra, medan åter en raffinering eller förädling av dessa, för våra små anläggningar ställer sig föga rentabel.

Tal. redogjorde därpå för de försök som utförts i Amerika, Sverige och i synnerhet i Österrike och Ungern i avsikt att utvinna de värdefulla kådbeståndsdelarna i träet genom extraktion med något lösningsmedel, såsom tetraklormetan, bensol eller bensin. Härvid sker ingen sönderdelning, varför den utlakade träsubstansen ännu kan användas för olika ändamål t. ex. för framställning av cellulosa. Den erhållna kådan åter, ger, destillerad med vattenånga, en förstklassig terpentinolja; det som biprodukt kvarblivna hartset är av något sämre kvalitet än vanligt kolofonium, då det är både mjukare och i regeln även betydligt mörkare än sistnämnda substans. Genom evakuering kunna vissa skadliga ämnen avlägsnas, varigenom hartset erhåller en högre smältpunkt. Dock kvarstår ännu den mörka färgen, vilket medför att stubbhartset ej kan konkurrera med de ljusare kolofoniumsorterna t. ex. vid limning av papper. För en ytterligare blekning av stubbhartset har olika metoder föreslagits, s. s. blekning med hypoklorit och vacuumdestillation. Tillsvidare äro dessa förfaringssätt för kostsamma, men ansåg föredr. det icke omöjligt att i framtiden billigare reningsmetoder kunde utarbetas. Till sist behandlade föredr. förslagen att extrahera stubbhartset med alkaliska medel i sulfatlut, soda eller ammoniak. Såsom några av

föredr. utförda försök visat, måste man emellertid tillsvidare ställa sig skeptisk även gentemot sistnämnda metoder. —

Efter föredraget följde diskussion. Prof. *Aschan* påpekade med hänsyftning på terpeninutvinningsmetoderna, att destillation med vattenånga vore av största vikt, emedan faran för isomerisation av pinen och uppspjälkningen av detta kolväte i dipenten ansenligt stiger redan vid mindre höjning av temperaturen över kokpunkten. I fråga om stubbhartsrensning ansåg tal. att en blekning med hypoklorit skulle ställa sig för dyrbar, vacuumdestillationen vore då att föredraga, vilken utan tvivel skulle bli rentabel vid en extraktionsanläggning, isynnerhet vid en sådan större skala. Som extraktionsmedel ansåg tal. bensinet vara lämpligast, emedan kolofensyrorna, som utgöra den färgande beständsdelen i hartset, äro olösliga i bensen. — Tal ytrade till sist att terpeninframställningen allmänt betraktad hos oss varit förfelad, då produkterna varit av sekunda beskaffenhet och av låg konkurrenskraft. Vi borde alltmera övergå till den rationella terpeninutvinningen, som lämnar ett pinen fullt jämförbart med de bästa utländska sorter. Man kunde i så fall, ytrade tal, hoppas på en stor framtid för vår terpeninindustri; skogsbestånden i Amerika äro redan nu rätt betungade och kunna efter ca 15 år knappast mera fullt tillfredsställa efterfrågan.

Dr *Nybergh* ytrade några ord ang. den i samband med terpeninutvinningen stående stubbsprängningen som enl. föredr. i Österrike utförts med oxyliquit. Tal. trodde ej att användningen av flytande luftsprängämnet här vore praktisk, främst med hänsyn till de inskränkta möjligheterna för placering av patronerna. Då härtill komma det flytande syrets övriga olägenheter vid längre transport o. a. ansåg tal. de med pulverformigt ofarligt sprängämne fyllda stubbomberna härför lämpligare. Sådana tillverkas f. ö. i landet och hava fått stor spridning.

Ing. *Hilding* framhöll den konkurrens terpeninet vid beredning av lacker och målfärger måste utstå från det s. k. lackbensinets sida, som ofta i 50—60 % ingår i lacksorter och betonade yttermera att endast förstklassig vara kunde stå sig i konkurrensen. — Ing. *Pyhälä* meddelade att redan under kriget en fabrik i Rovaniemi extraherat stubbar med bensen.

§ 4. Ins. *E. Pyhälä* jätti tiedonannon nestemäisen hartsin kokoomuksesta. — Prof. *Aschan* ytrade med anledning av meddelandet sin förvåning över att i föredraget, vari för övrigt kunde ingå tekniskt tillämpliga förslag, den kemiska delen blivit så bristfälligt behandlad samt framhöll att de flesta av de föreningar föredr. trots sig finna icke voro tillräckligt karakteriserade.

§ 5. Dr *B. Nybergh* lämnade ett meddelande angående av honom iakttagna *radikalvandringar hos en mjölksyrehomolog*, 1.1.1—metyldietylmjölksyra, vid dennas behandling med svavelsyra. — Reaktionen blev föremål för kort diskussion mellan föredr. och dr *Östling*. Meddelandet kommer att ingå i samfundets tidskrift.

§ 6. Dr *Nybergh* framhöll svårigheterna att numera få tillgå flere av de utländska tidskrifterna från de valutastarka länderna, då instituten genom de stegrade prisen varit tvungna att från sin nyanskaffning bortlämna tidskrifter s. s. Bulletin de la Société Chimique, Journ. Chemical Society, Chemical News o. a. Tal. trodde att genom arbetsfördelning en lättnad häri kunde fås till stånd och ansåg att kemist-samfundet stode saken närmast. En utredning av befintlig och behövlig utländsk tidskriftslitteratur i huvudstadens olika institut vore den första åtgärden att underlätta anskaffningen. — I frågan ytrade sig dr *Östling* och prof. *Bredenberg*, varpå samfundet, som ansåg förslaget behjärtansvärt, beslöt hänskjuta frågan till styrelsens vidare behandling.

§ 7. Vid mötet närvaro 33 av samfundets medlemmar.

## Kemiska Sällskapet i Åbo.

Protokoll, fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo extra möte den 25 september 1922 under direktör G. K. Bergmans ordförandeskap.

§ 1. Ordföranden meddelade, att det extra mötet blivit sammankallat för att fatta beslut med anledning av ett inom styrelsen väckt förslag att på prof. A. Rindells 70-årsdag den 1 oktober 1922 kalla professor Rindell till Sällskapets hedersledamot.

De närvarande omfattade enhälligt det gjorda förslaget och uppdrogs åt ordföranden, viceordföranden och sekreteraren att nämnda dag uppakta professor Rindell och framföra Sällskapets lyckönskningar jämte kallelsen till hedersledamot.

Protokoll, fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo möte den 14 okt. 1922 under direktör G. K. Bergmans ordförandeskap och i närvaro av prof. O. Aschan såsom gäst samt 21 av Sällskapets medlemmar.

§ 1. Direktör *G. K. Bergman* hälsade de närvarande välkomna till höstens första möte samt uttryckte Sällskapets synnerliga glädje över att som gäst och första föredragare se prof. O. Aschan.

§ 2. Protokollen från Sällskapets möten den 20 april och 25 september justerades, varvid prof. Rindell i anslutning till uppläsandet av sistnämnda protokoll uttalade sitt hjärtliga tack för den hedersbevisning som kommit honom till del genom att Sällskapet den 1 oktober kallat honom till sin hedersledamot.

§ 3. Till protokollet antecknades att Sällskapets maj-möte utbyttts mot en exkursion till A/B Tekniska Porslinsfabrikens anläggningar, efterföljd av middag å Marjaniemi utvärdshus.

§ 4. Till nya ordinarie medlemmar i Sällskapet intogos apotekar *E. Reims*, föreslagen av apot. Lindroos och direktör Bergman samt provisor *A. M. Wuokko* och provisor *J. Åkerman*, föreslagna av assessor Siintola och direktör Bergman.

§ 5. Professor *O. Aschan* höll ett föredrag om *Hartssyrorna och deras ställning inom det organiska systemet* samt gav först en översikt över tidigare forskares arbeten på detta gebit och skildrade sedan ingående de undersökningar angående hartssyrorna, som under senaste år bedrivits av föredragaren under medverkan av ett flertal elever, och vilka undersökningar i högsta grad bidragit till att lösa det invecklade problemet om hartssyrornas samhörighet med andra organiska föreningar. — Direktör Bergman framförde samfundets tack för det synnerligen intressanta föredraget.

Protokoll, fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo möte den 22 nov. 1922 under professor *E. Hägglunds* ordförandeskap och i närvaro av 17 medlemmar.

§ 1. Protokollet från Sällskapets möte den 14 okt. justerades.

§ 2. Professor *K. F. Schmidt* höll ett föredrag om *sönderdelning av sulfonazider* samt gav först en översikt angående tidigare undersökningar över alkylaziders sönderdelning i olika lösningsmedel och skildrade sedan ingående sina egna arbeten angående olika sulfonaziders sönderdelning under olika förhållanden samt gav slutligen en teoretisk förklaring till reaktionsförloppet vid de nämnda reaktionerna. — Professor Hägglund framförde Sällskapets tack för det intressanta föredraget, varjämte professor Wahl lyckönskade föredragaren till de märkliga resultat undersökningarna givit.

§ 3. Under Assessor *S. Siintolas* och provisorerna *A. M. Wuokkos* och *J. Åkermans* ledning besöktes apoteket Kaskisgatan 1 och gjordes Sällskapets medlemmar förtrogna såväl med de olika lokaliteterna som med alla i apotekspraktiken förekommande praktiska arbeten.

## Vesihöyrytislauksesta.

Herra *Pyhälän* Suomen Kemistiseuran Tiedonantojen 1921 2 numerossa olleen mietelmän johdosta.

Suomen Kemistiseuran Tiedonantojen 2 numerossa viime vuodelta on herra *Pyhälän* „mietelmä“ minun vesihöyrytislauksesta koskevan esitelmäni johdosta, joka esitelmä painettuna on ilmestynyt saman julkaisun numerossa 1921. Tähän mietelmään en tähän asti ole vastannut seuraavista syistä:

1. Suurin osa herra *Pyhälän* „mietelmästä“ koskettelee prof. *Wiegnerin* metodia haihtuvien rasvahappojen määräämiseksi. Herra *Pyhälän* mietelmässä esiintyvä musertava arvostelu tapahtuu selvästi minun mainitusta metodista parilla sivulla esittämäni selostuksen nojalla ilman että mietelmän kirjoittaja on viitsinyt ollenkaan ottaa selvää *Wiegnerin* omasta perusteellisesta tutkimuksesta. Tällainen yliolkaisuus on saattanut herra *Pyhälän* esittämään *Wiegnerin* metodia vastaan väitteitä, jotka ilman muuta selkenisivät *Wiegnerin* tutkimuksesta. Koska *Wiegnerin* tutkimus on kirjoitettu saksankielellä on minusta ollut tarpeetonta ryhtyä sitä suomeksi kääntämään. Lisäksi kuuluu mielestäni sellaisen henkilön arvostelu, joka ryhtyy arvostelemaan ja kumoamaan tutkimuksia joita ei ollenkaan tunne, kokonaan ulkopuolelle tieteellisen aikakauslehden palstoja.

2. Herra *Pyhälän* arvostelu, mikäli se kohdistuu esitelmäni pääosaan, suolojen vaikutukseen haihtuvien happojen tislautumisessa ja adsorboitumisessa, perustuu joko hänen tahalliseen väärinkäsitykseensä tai ihmeelliseen käsityskykynsä puutteeseen.

Yllä mainittujen syitten nojalla en ole katsonut olevan syytä ryhtyä vastaamaan herra *Pyhälän* „mietelmään“. Koska vaikenemiseni kumminkin voidaan väärinkäsittää, täytyy minun vielä nyt ottaa asia lyhyesti esille.

Ainoana todistuksena siitä, ettei *Wiegnerin* kaava haihtuvien rasvahappojen tislaukskonstantin määräämiseksi voi olla oikea, esittää herra *Pyhälä* seuraavan seikan: Sijoittaessaan yhtälöön eri tavoilla minun ensimmäisestä esimerkistäni ottamiaan arvoja ei herra *Pyhälä* saa k:lle samoja arvoja joka kerran vaan antaa hänen yhtälönsä II (siv. 41) negatiivisen arvon k:lle, I ja III antaessa samat arvot kuin minä olen etikkahapolle saanut. Että koko *Wiegnerin* kaava ja k tämän perusteella ovat väriä, on herra *Pyhälän* mielestä selvä asia. „Jos kaava olisi oikea, pitäisi kai olla samantekevää, käytämmekö laskuissamme todellisia painoja vaiko näitä vastaavia prosenttilukuja.“ Katsokaamme mitenkä asianlaita on. Yhtälöissään II on herra *Pyhälä* sijoittanut  $x:n$ ,  $x_2:n$ ,  $y:n$  ja  $y_2:n$  tilalle etikkahapon absolutiset konsentraatiot

liuoksessa, yhtälöissä I ja III taas relativiset. Yhtälössä III on sama kuin I, sillä normalisuuden muuttaminen grammoiksi, vaikkakin se hra Pyhälän mielestä näyttää olevan välttämätöntä, jotta lukuja tulisi mahdollisimman paljon, ei muuta asiaa. Miks'ei nyt yhtälö II anna samoja arvoja kuin I ja III? Otan tähän vastauksen Wiegnerin tutkimuksesta: „Sie (die Gleichung) zeigt uns, dass die absoluten Konzentrationen bei diesen Destillationen verdünnter Gemische nicht in Frage kommen, sondern dass es nur auf das prozentische Verhältnis, unabhängig von den absoluten Mengen ankommt, was Duclaux empirisch fand.“ Herra Pyhälän arvojen sijoittaminen ekvatioon II mom. II on siis ollut täysin väärä ja tämän oman tärkeän virheensä perusteella julistaa hän sitten koko yhtälön mahdottomaksi. Osoitettuaan yllämainitulla tavalla Wiegnerin kaavan mahdottomaksi ryhtyy hra Pyhälä tarkastamaan sitä tapausta jolloin liuoksessa on kaksi happoa. Että hän tällöin sotkee asiat täydelleen on luonnollista sen perusteella, miten hän yksinkertaisen perustapauksen on käsittänyt. En aijo puuttuakaan tähän lähemmin, koska jokainen asiasta huvitettu voi Wiegnerin omasta julkaisusta saada perusteellisen selvyyden asiasta. Mainita vain täytyy, ettei hra Pyhälä ole ollenkaan ymmärtänyt lausettani „jos vesiliuoksessa löytyy useampia rasvahappoja, nämä tislautuvat kukin aivan kuin löytyisivät yksin liuoksessa.“ Tähän perustuu koko rasvahappojen määräys, sillä tislaukskonstantin vaihtelusta tislauksen aikana voidaan tällöin laskea rasvahappojen määrät. Hra Pyhälä näyttää olevan sitä mieltä, että seoksen tislaukskonstantti on koko tislauksen ajan sama ja että esim. voi- ja etikkahappo-seoksesta tislautuu jatkuvasti prosenttisesti sama määrä happoa yli. Tämä käy ilmi hänen laskelmistaan ja taulukostaan, joka on kokonaan väärä. Sareke „Virtasen mukaan“ on hra Pyhälän omaa laskutaitoa. Jo edellä mainituista syistä en näihin monasti aivan eriskummallisiin laskelmiin kajoa. Kun perus on väärä, ovat yksityiskohdat sitä myös. Kuriositetin vuoksi en malta jättää siv. 44 ja 45 olevia hra Pyhälän laskelmia kokonaan rauhaan, ne ovat siksi mer-

killisiä tuotteita. Esitelmässäni sanoin: jos  $k=1$ , on  $\frac{dy}{dx} = \frac{y}{x}$ ; toisin sanoen on kummankin komponentin suhde höyryssä sama kuin jäljellä olevassa nesteessä; jos  $k$  on pienempi kuin 1, on  $\frac{dx}{dy}$  pie-

nempi kuin  $\frac{y}{x}$  j. n. e. Tämä kaikki koskee luonnollisesti tapausta,

jolloin liuoksessa on yksi happo ja jolloin siis koko tislauksen ajan  $k$  on sama. Tällöin on myös asia itsestään selvä. Nyt laskee hra Pyhälä 2 sivulla höyrypaineita y. m. ja tarkastelee tapausta jolloin liuoksessa on kaksi happoa (voi- ja etikkahappo) ja jolloin  $k$  joka hetki muuttuu voihapon nopeammin tislautuessa ja etikkahapon määrän suhteellisesti lisääntyessä liuoksessa. Hra Pyhälä ottaa vain eräästä tislauksesimerkistäni ensimmäisen fraktion, jossa tämän fraktion

$k$  (yhteinen tulos voi- ja etikkahapon tislautumisesta) on sattumalta 1,02, hra Pyhälän mukaan „hyvin lähellä arvoa 1, sopiva esimerkki käytettäväksemme.“

Jokaiselle asianymmärtävälle on selvää, että tämä  $k$ :n arvo 1,02 tässä fraktiossa ei osota tislauksen käyneen niin, että  $k$ :lla koko ajan on ollut tämä arvo, vaan on se päinvastoin alentanut jatkuvasti voihapon  $k$ :sta (1,91) etikkahapon  $k$ :on (0,66). Seuraavassa fraktiossa on  $k$ :n arvo jo runsaasti alle 1. Kun hra Pyhälä nyt suorittaa laskuja ollettaen voi- ja etikkahapon säännöllisesti tislautuvan konstantilla 1, ei ole ihme jos tulokset laskuista ovat hämmästyttäviä.

Wiegnerin  $k$ :hon nähden tulee hra Pyhälä siihen tulokseen, että se on sama kuin n. k. tislauksoefficientti, joka vaihtelee apparaturin, tislautavan ja tislattavien aineiden mukaisesti. Näin ei ole asiantaita.  $K$  on johdettu kuivalle höyrylle, joten  $k$ :n määräys esim. tislaukskolonneja käytettäessä, jolloin vesihöyryt osaksi tiivistyvät ei tule kysymykseen.  $K$  on konstantti määrättyjen olosuhteitten vallitessa (laimea happoliuos, kuiva höyry) ja enempiä se ei tahdo ollakaan.

Mitä sitten tulee hra Pyhälän siihen „mietelmän“ osaan, jossa hän arvostelee tutkimustani suolojen vaikutuksesta happojen tislautumiseen, adsorboitumiseen j. n. e., niin on minun suoraan sanottava, että hra Pyhälä todennäköisesti tahallaan esittää minun lausumikseni ajatuksia, jotka ovat järettömiä ja joihin ei esitelmässäni ole sanallakaan viitattu. Osoitin suolojen lisäyksen kohottavan happojen tislautumisesta vesihöyryjen mukana, adsorboitumisesta luuhiileen ja liukenemista vesiliuoksesta benzoliin. Suolat aiheuttavat siis selvästi muutoksen liuoksessa, jonka kautta „happo ikäänkuin työntyy pois vedestä.“ Hypotesina lausuin tähän syynä olevan suolojen lisäyksen aiheuttaman happojen hydratisoitumisen ja dissosioitumisen, pientymisen ja senkautta tapahtuvan happojen vapautumisen vedestä. Herra Pyhälä väittää minun selittäneen suolojen adsorboivan hapon, siis kokonaan päinvastaista mitä minä olen lausunut. Tällaista arvostelua on vaikea ymmärtää.

Herra Pyhälä mainitsee vielä mietelmänsä alussa muutamia tutkimuksia, joissa jo aikaisemmin on käsitelty suolojen vaikutusta rasvahappojen vesihöyrytislaukseen. Näistä kirjallisuusviittauksista olen kiitollinen. Mitään sellaista, joka estäisi minun julkaisemasta tutkimuksiani uusina, ei niissä kumminkaan ole.

Ylläoleva riittänee minun puoleltani. Enempään väittelyyn hra Pyhälän kanssa en tule ryhtymään.

Helsinki, toukokuussa 1922.

Artturi I. Virtanen.

## Alkoholhaltens inverkan på ölets hållbarhet.

Meddelande från A.-B. P. Sinebrychoffs Laboratorium, lämnat vid Kemist-samfundets möte den 11 oktober 1922.<sup>1)</sup>

Av *Albin Amberger*.

Till rubrik för detta föredrag borde jag egentligen hava satt: olika *mjölksyrehalts* inverkan på ölets hållbarhet, vilket även kommer att framgå av innehållet, men då mjölksyrehalten i detta fall är direkt beroende av ölets alkoholhalt resp. inbryggningstyrka, torde den av mig valda rubriken även här vara på sin plats, i all synnerhet som ju alkoholfrågan för närvarande är rätt aktuell här i landet.

Vad jag nu kommer att meddela, är egentligen ingenting nytt, ty varje praktisk bryggare vet, att ju starkare han inbrygger sitt öl, desto bättre och hållbarare bör den färdiga varan bliva.

Inbryggandet av ett starkt öl med hög alkoholhalt är emellertid, sedan förbudslagens ikraftträdande, förbjudet här i landet och torde näppeligen, även vid en ändring av förbudslagen, komma att medgivas i samma utsträckning som tidigare. Det gäller därför för bryggaren att undersöka och fastställa, var minimigränsen för ölets alkoholhalt ligger för att kunna framställa en någorlunda hållbar dryck, ty såsom förhållandena nu äro, är detta praktiskt omöjligt. Något som varje bryggare säkerligen haft tillfälle konstatera under de tre år förbudslagen verkat.

För att närmare studera orsaken till det nuvarande alkoholsvaga ölets dåliga hållbarhet gjordes å vårt laboratorium en del undersökningar, och är det resultatet av dessa undersökningar jag här kommer att meddela. För att emellertid från början kunna följa de alkoholsvaga maldryckernas utveckling här i landet, ber jag först få gå några år tillbaka i tiden.

<sup>1)</sup> Dessa meddelanden ingingo redan i ett föredrag, som undertecknad höll vid Finska Bryggeriindustri Föreningens 20:de årsmöte å Hotel Kämp den 27 sista maj.

Genom den nya maldryckslagen av den 28 december 1907 erhöll bryggeriindustrin rätt att tillverka en skattefri, svag maldryck med högst två volymprocent alkohol, motsvarande en inbryggningstyrka av 5 % Ball. Då denna lag emellertid medgav rätt till obegränsad inbryggningstyrka, endast alkoholgränsen därigenom icke överskreds, och då undertecknad, efter fleråriga försök, lyckats finna en fullt tillförlitlig metod beträffande begränsning av alkoholhalten vid framställning av dessa alkoholsvaga maldrycker, inbryggdes denna svaga maldryck vid a.-b. Sinebrychoff med 7 % Balling och steg tillverkningen därav till runt 8 000 hektoliter per år.

Den 1 januari 1913 höjdes emellertid alkoholgränsen till två och en halv volymprocent. Genom denna höjning av alkoholgränsen kunde även inbryggningstyrkan höjas, varför drycken därefter inbryggdes med 10 % Balling. Hållbarheten blev genom denna förändring märkbart bättre, vilket då tillskrevs den högre alkoholhalten, men var denna uppfattning icke fullt riktig, vilket jag även senare skall tillåta mig närmare förklara.

Att även allmänheten uppskattade denna starkare inbryggda, alkoholsvaga dryck, bevisas bäst därav att omsättningen redan under det första året ökades med 50 % och under därpå följande år med ytterligare 50 %. Tillverkningen hade således fördubblats på två år och utgjorde nu 25 % av hela årstillverkningen. En rätt betydande ökning då vi betänka, att jämsides med dessa alkoholsvaga maldrycker det alkoholstarka ölet då ännu fanns att tillgå, om också kringgårdat av stränga restriktioner.

Denna förändring till det bättre beträffande de svaga maldryckernas omsättning, torde i främsta rummet få tillskrivas alkoholgränsens höjning, som i sin tur åter medgav en högre inbryggningstyrka, varigenom dryckens såväl smak som hållbarhet förbättrades. Sådana voro förhållandena inom bryggeriindustrin här i landet vid världskrigets utbrott.

Under de första krigsåren var bryggeriindustrin nog lycklig att icke behöva sakna vare sig korn eller malt, då den ju hade nästan obegränsad tillförsel från Ryssland, vars bryggerier lågo fullständigt nere till följd av försäljningsförbud för alkoholhaltiga drycker. Först efter revolutionen 1917 började svårigheterna, då tillförseln från Ryssland helt avstannade, och nådde dessa svårigheter, vad bryggeriindustrin beträffar, höjdpunkten åren

1918—19. Under dessa år voro landets bryggerier tvungna att *sträcka* på maltet, enligt ett tyskt uttryck, och nedgå med inbryggningsstyrkan till 2 % Balling och därunder. Det lär t. o. m. funnits bryggerier som tillverkade sitt öl *utan* malt, enligt ett tyskt patent, och bestod denna dryck av humle, sacharin, kulör av kolovor, saponin och icke att förglömma — vatten. Det hela impregnerades sedan med kolsyra.

Dessa dryckers sammansättning och värde böra vi emellertid helst tala så litet som möjligt om, men låtom oss hoppas och önska, såväl i bryggeriindustrins som i den ölkonsumerande allmänhetens intresse, att de aldrig mera måtte återkomma. —

Efter denna lilla utflykt i det förflutna återvända vi till det närvarande och finna då att förbudslagen satt sin prägel på vår industri med ity åtföljande svårigheter i alla avseenden, icke minst beträffande dryckens hållbarhet, och därmed äro vi inne på det tema, jag satt som rubrik för dessa meddelanden.

Sedan vi hösten 1919 lyckats erhålla malt från Amerika, satte vi genast i gång en tillverkning av 6-proc. maldrycker med den i förbudslagen fastställda alkoholhalten av två volymprocent. Så snart dessa drycker utsläppts i marknaden kunde vi konstatera att hållbarheten var betydligt sämre än tidigare, oaktat samma pasteuriseringstid och -temperatur användes. Först sedan pasteuriseringstiden höjts till det dubbla, erhöles fullt tillfredsställande hållbarhet. En så lång pasteuriseringstid medförde emellertid betydande kostnader i såväl arbete som bräckage, varför vi började närmare undersöka orsaken till den dåliga hållbarheten.

Vi kunde då till en början konstatera, att den sämre hållbarheten framträdde i högre grad hos det ljusa ölet av pilsner typ. (Oaktat benämningen öl är vilseledande för dessa svaga maldrycker, ber jag dock i det följande få begagna mig härav.) Det mörka ölet, av portertyp, hade däremot en något bättre hållbarhet. Egentligen hade förhållandet bort vara omvänt, då ju den betydligt större humlemängden hos pilsnern måste verka konserverande. Grumlingen förorsakades av bakterier, vilka utvecklade sig i det på buteljer tappade, opasteuriserade ölet efter 5—6 dagar och i det pasteuriserade (med normal pasteuriseringstid) redan efter 8—10 dagar vid rumstemperatur.

Att det mörka ölet höll sig bättre än det ljusa, berodde därpå

att syrehalten, beräknad i mjölksyra, var cirka 60 % högre. Detta mörka öl hade nämligen samma syrehalt som det 1913 framställda med 10 % Balling inbryggda, beroende på en rikligare tillsats av färgmalt. Härav förklaras även varför det tidigare nämnda med 10 % inbryggda ölet hade en bättre hållbarhet. Det var den högre *syrehalten* som hämmade bakterieutvecklingen, men ingalunda den en halv procent högre alkoholhalten, vilket mången vore frestad att tro. Detta bevisas av de försöksserier jag utfört, vilka längre fram skola behandlas.

Det med 10 % inbryggda ölet kunde, tack vare den *högre extrakthalten*, utan att smaken därigenom påverkades, fördraga den högre syrehalten, då det 6-proc. ölet däremot erhöles en syrlig smak som föranledde klagomål från allmänhetens sida. Då åtgärder därefter vidtogos för att nedbringa den högre syrehalten till samma nivå som hos det ljusa ölet, undergick även hållbarheten samtidigt en märkbar förändring till det sämre. Nu visade sig det starkt humlade, ljusa ölet äga en betydligt bättre hållbarhet än det mörka ölet.

I verkligheten rör sig syrehalten hos ett öl inom mycket snäva gränser. Så innehåller t. ex. ett normalt, 12-proc. öl i medeltal 0,10 % mjölksyra, och ett 6-proc. hälften eller 0,05 %. Det mörka öl, det här är fråga om, innehöll nu 0,08 % mjölksyra. Alltså *tre hundraedels* procent mera än det ljusa ölet, och detta var tillräckligt för att förläna drycken en syrlig smak.

Vi se således att en viss syrehalt i ölet förmår hämma utvecklingen av bakterier, men ligger gränsen för denna syrehalt så högt att den i praktiken icke kan tillämpas på de nuvarande svaga maldryckerna, utan att smaken därav påverkas. För att tillgodogöra sig fördelarna av en högre syrehalt erfordras ett *extrakt-rikare* öl, men härför lägger åter förbudslagen hinder i vägen.

Vi gå nu att söka på vilken punkt av fabrikationen den tidigare nämnda infektionen egentligen började. För detta ändamål togos prov vid filtreringens början, såväl vid filterns in- som utlopp. Ölet vid filterns inlopp innehöll endast enstaka celler kulturjäst, men inga bakterier, och höll sig blankt en månad, frånsett en mindre bottenlös av kulturjäst. Provet från filterns utlopp, taget strax vid filtreringens början, dock först sedan vattnet i filtermassan förträngts av ölet, innehöll däremot bakterier, vilka efter två dagar gjorde ölet fullständigt grumligt.

Jag nämnde tidigare att ölets hållbarhet var 5—6 dagar. Detta beroende därpå att hållbarhetsproven alltid uttogos 1/2 timme efter filtreringens början; något som även inverkar på hållbarhetsresultatet, vilket vi strax skola se.

Infektionshärden var således att söka i själva filtern. Denna underkastades en grundlig rengöring och samtliga skålar och silar steriliserades i kokande vatten. Filtermassan underkastades en ytterst noggrann undersökning, men befanns vara steril vid uttagningen från tvättmaskinen. Efter inpackandet av massan i skålarna och insättandet av dessa i filtern spolades denna med kallt vatten, direkt från stadens vattenledning, vilket vatten uteslutande användes inom hela driften.

Med stort intresse emotsågo vi resultatet av detta försök. Till vår stora förvåning blev emellertid resultatet *precis* detsamma som tidigare: efter två dygn var det filtrerade ölet fullständigt grumligt; i samband härmed gjorde vi emellertid även en annan, rätt intressant upptäckt. Då prov uttogos varje kvart timme från filtern, kunde vi konstatera att hållbarheten blev bättre ju längre filtreringen fortskred. Efter 1 timme, sedan cirka 25 hl gått genom filtern, upphörde bakterieutvecklingen i provflaskorna och ölet höll sig blankt 30 dagar på laboratoriet.

Av dessa undersökningar framgår nu tydligt att, då ölet vid inloppet till filtern icke innehåller bakterier, samt då filtermassa och skålar äro sterila, det endast kan vara vattnet, i detta fall ledningsvattnet som användes vid utspolningen av filtern efter inpackningen av filtermassan, som tillför ölet de bakterier, vilka sedan utveckla sig däri. Detta bevisas ju även därav att, alltefter som ölet spolar ren filtermassan, infektionen blir svagare för att slutligen helt upphöra. Jag vill härmed icke hava sagt att vårt ledningsvatten skulle vara särskilt dåligt, tvärtom, men det bevisar att det nuvarande alkoholsvaga ölets sammansättning icke ens förmår hindra utvecklingen av de bakterier som förekomma i vårt vattenledningsvatten. Detta framgår även av följande.

Jag återkommer nu till denna sammansättnings inverkan på hållbarheten. — Det förvånade mig att det tidigare tillverkade, alkoholstarka ölet hade en så god hållbarhet, 3 à 4 veckor vid rumstemperatur, oaktat samma behandling av filter och filtermassa undergått samma behandling och ehuru samma lednings-

vatten kommit till användning. Detta förhållande bibragte mig först den uppfattningen att det främst måste vara det faktum att alkoholhalten i det svaga ölet var lägre, som var orsak till bakteriernas utveckling. För att utröna detta gjordes därför följande försök: 24 st. lika stora 1/3-liters buteljer underkastades först en grundlig mekanisk rengöring och steriliserades därefter i kokande vatten. Dessa sålunda rengjorda buteljer sköljdes därefter med kallt vatten, samma sorts vatten som användes vid rengöringen av buteljerna i tappningsavdelningen under driften och uppdelades i 8 grupper med 3 buteljer i varje grupp.

De till grupp I hörande buteljerna fylldes med vanlig alkoholsvag pilsner av 6 % inbryggningsstyrka och med 2 vol. % alkohol och 0,05 % mjölksyra. I buteljerna av grupperna II—VII infördes åter först, ytterst försiktigt, så att någon sterilisation av buteljens inre, med undantag av botten, icke skulle äga rum, stigande mängder alkohol och påfylldes sedan med samma alkoholsvaga öl som i grupp I. Härvid utmättes alkoholtillsatserna så, att %-halten i de olika grupperna kom att motsvara resp. 2,5—3—3,5—4—4,5—5 vol. %. Grupp VIII bestod av samma alkoholsvaga pilsner, vari *endast* mjölksyra införts, så att syrehalten steg till 0,09 %. Sedan påfyllningen av buteljerna utförts, vilket skedde samtidigt, korkades de som vanligt samt ställdes vid rumstemperatur i och för observation. Resultatet av försöksserien framgår av vidstående tabell I.

Tabell I.

Grupp .....	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Alkohol vol. % ..	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	2,0
Mjölksyra % ..	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,09
Hållbarhet i dagar	5	5	7	9	10	11	12	12

Vi se således att hållbarheten blir bättre alltefter som alkoholhalten ökas. I grupperna VI och VII har hållbarheten sålunda förbättrats med ända till 100 %. Påfallande är dock att håll-

barheten i grupp VIII där enbart mjölksyra tillsatts är lika bra som i grupp VII, oaktat alkoholhalten endast är 2 %. Här se vi tydligt syrehaltens inverkan på ölets hållbarhet, vilket jag ju redan tidigare framhållit.

För att konstatera huru en högre syrehalt i förening med högre alkoholhalt skulle inverka på hållbarheten, utfördes en andra försöksserie; härvid varierades alkoholmängden på samma sätt som i första serien, medan dessutom även mjölksyrehalten varierades från 0,1—0,10. Detta ernåddes i grupperna III—VII genom tillsats av mjölksyra, däremot måste då till försöket användas 6-proc. öl med 0,05 % mjölksyra, syrehalten i grupp I reduceras genom tillsats av natronlut till 0,04 %.

I de sju grupperna kom sålunda alkohol och mjölksyrehalten att motsvara den halt som här bildas i normalt 5—6—7,5—8,5—9,7—10,8—12 % öl. Resultaten av denna försöksserie framgår av tabell II.

Tabell II.

Grupp .....	I	II	III	IV	V	VI	VII
Alkohol vol. % .....	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Mjölksyra % .....	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10
Den alkohol och mjölksyremängden motsv. inbryggningsstyrkan i % Ball. ....	5,0	6,0	7,5	8,5	9,7	10,8	12,0
Hållbarhet i dagar .....	5	7	9	10	13	16	20

Till båda dessa försöksserier hade använts samma sorts öl, tillverkat av samma slags malt efter samma mäske- och bryggningssmetod, och var ölet vid *inloppet* till filtern fritt från bakterier.

Av det senare försöket framgår nu tydligt att först vid grupp V, med en syrehalt av 0,08 % och med en alkoholhalt av 4 vol. %, motsvarande båda en inbryggningsstyrka av runt 10 % Balling en förändring till det bättre framträder beträffande ölets hållbarhet, särskilt jämfört med samma grupp i första försöket, med samma alkoholhalt, men med lägre syrehalt. Alltefter som

syrehalten ökas, förbättras även ölets hållbarhet. Så t. ex. är hållbarheten vid grupp VII över 60 % bättre än vid samma grupp i första försöket.

Här ha vi således förklaringen till att det *alkoholstarka* ölet hade en så mycket bättre hållbarhet. Det var den högre mjölksyrehalten i förening med en högre alkoholhalt som skyddade ölet mot bakterieutvecklingen.

Att syrehalten är av oerhört stor betydelse för ölets hållbarhet, kan jag genom ett alldeles nyligen inträffat fall bevisa. Vid tappningen rinner ölet från filtern in i en stor behållare på 90 hektoliters rymd. Från denna behållare pressas ölet medelst komprimerad, steril luft upp till tappningsmaskinerna och går härifrån till pasteuriseringsapparaterna. Vid återopade tillfälle hade cirka 50 hl tappats, då ölet på en gång förlorade sin glans och till slut blev fullständigt grumligt.

Vid närmare undersökning befanns det först tappade ölet hava en mjölksyrehalt av 0,05 %, det sist tappade däremot endast 0,04 %. Mjölksyrehalten hade således gått ned en *hundrededels procent* vilket var tillräckligt att förorsaka en utfällning av äggviteämnen vid pasteuriseringen.

Att ölets mjölksyrehalt kunde variera mitt under pågående tappning måste bero därpå att, då dessa behållare efter användandet tvättas med ett starkt alkaliskt desinfektionsmedel, spår av detta desinfektionsmedel kvarblivit från föregående rengöring. Vi se härav att de nuvarande alkoholsvaga malt-dryckerna hava så låg syrehalt, att den ringaste sänkning av densamma förorsakar driftstörningar, men högre kunna vi icke heller gå med syrehalten, ty då får drycken en syrlig smak.

Av dessa försök framgår nu tydligt att alkoholhalten enbart icke förmår skydda ölet mot bakterier, utan att en tillfredsställande hållbarhet först ernås i förening med en viss syrehalt. Undre gränsen för denna önskvärda syrehalt ligger emellertid vid 0,08 %, motsvarande en inbryggningsstyrka av runt 10 % Balling med 4 volymprocent alkohol. Visserligen finnas några bryggerier här i landet som kunna framställa en extraktrik malt-dryck med *lägre* alkoholhalt, men flertalet av landets bryggerier äro i tekniskt hänseende icke rustade härför. Då hänsyn bör tagas till alla bryggeriers intressen, äro vi nödsakade att sätta alkoholgränsen till fyra volymprocent för att erhålla en fullt tillfredsställande håll-

barhet på ölet. Och vi finna således att den i förbudslagen fastställda alkoholgränsen av 2 volymprocent är *alldeles för låg*.

Det jag ovan anfört förklarar även varför de nuvarande svaga maltdryckerna icke vinna någon större spridning. Tvärtom går ju tillverkningen av desamma tillbaka år efter år, i motsats till förhållandet efter 1913, sedan alkoholhalten i svagt öl höjts till 2 1/2 % och trots dårådande konkurrens med det starka ölet. Den ölkonsumerande allmänheten anser helt säkert de nuvarande svaga maltdryckerna icke längre motsvara de fordringar man har rätt att ställa på en maltdryck. Därtill kommer ännu att priset är alldeles för högt, en följd av de nuvarande höga arbetskostnaderna. Tillverkningskostnaden för en 6- eller 12-proc. maltdryck är precis densamma, då råmaterialierna frånräknas.

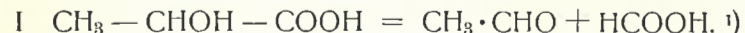
I början av mitt föredrag framhöll jag huru en halv procents ökning av alkoholhalten medförde en plötslig ökning av dessa svaga maltdryckers konsumtion. Jag är därför övertygad om att, för den händelse alkoholgränsen skulle höjas med 1 eller 1 1/2 %, omsättningen helt säkert skulle ökas i rätt betydande grad, till nytta icke allenast för bryggeriindustrin, utan i ännu högre grad till befrämjande av nykterheten. Genom tillhandahållande av en närande, smaklig och hållbar maltdryck skulle säkerligen den nu trots förbud och kontroll allmänt förekommande spritkonsumtionen hos oss på ett naturligt och oskadligt sätt fås att betydligt avtaga till vinning för nykterheten och respekten för lag och förordning i landet.

## Om radikalvandringar hos mjölksyrehomologer.

Förberedande meddelande vid Kemistsamfundets möte den 15 nov. 1922.

Av Bertil Nybergh.

Känt är att  $\alpha$ -oxysyror med oxigruppen vid *sekundär* kolatom sönderfaller i aldehyd och myrsyra vid behandling med utspädd svavelsyra <sup>1) 2)</sup> (se ex. I); användes koncentrerad syra erhålles i stället för myrsyran kolmonoxid och vatten <sup>3)</sup>. För mjölksyrans vidkommande har denna reaktion t. o. m. föreslagits för syrans kvantitativa bestämmande <sup>4)</sup>. — Analogt härmed kunna oxysyror med hydroxylgruppen vid *tertiär* kolatom vid upphettning med starka syror giva upphov åt ketoner (se ex. II) <sup>5) 6)</sup>



Liknande sönderfall i aldehyd eller keton undergå sådana oxysyror för övrigt även i några andra reaktioner, främst vid elektrolytisk oxidation av syornas natriumsalt <sup>7)</sup> ävensom vid enkel torrdestillation <sup>8)</sup>, ehuru i sistnämnda fall en mera mångskiftande blandning av ämnen erhålles.

<sup>1)</sup> Erlenmeyer, Jahresb. 1868, 528, samt Ber. 10 634 (1877).

<sup>2)</sup> Lipp, Ann. 205, 28 (1880), o. a.

<sup>3)</sup> Pelouze, Ann. 53, (2) (1845); Bistrzycki—v. Siemiradzki, Ber. 39, 52 (1906).

<sup>4)</sup> Partheil, Centralbl. 1903, I, 98; II 745; Denigès Bull. Soc. chim [4] 5, 647 (1909).

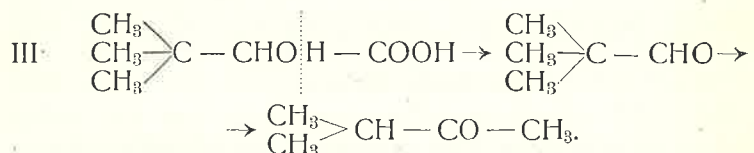
<sup>5)</sup> Bischoff—Walden, Ann. 279, 111 (1894);

<sup>6)</sup> Geuther—Wackenroder. Jahresb. 1867, 455; Ann. Klinger—Stadke, Ber. 22, 314 (1889) o. a.

<sup>7)</sup> v. Miller—Hofer. Ber 27, 461 (1894). Walker, Journ. Chem. Soc. 69, 1278, (1896).

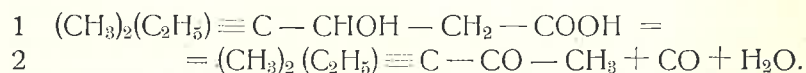
<sup>8)</sup> Bischoff. Ann. 279. 153 (1899). Le Sueur, Journ. Chem. Soc. 85. 827 (1904), o. a.

Ett avvikande förhållande visar däremot den substituerade, 1.1.1.—trimetylmjölksyran. Härur vore enligt ovannämnda regel trimetylacetaldehyd att vänta. I stället erhöilo *Glücksman* <sup>1)</sup> och *Schindler* <sup>2)</sup> med konc. svavelsyra metylisopropylketon, tydligare bildad genom *omlagring* av den intermediärt uppkomna aldehyden. (III)



I själva verket visar trimetylacetaldehyden stor benägenhet att övergå i nämnda isomer: en blandning av de två isomerna erhöill sålunda *Samec* <sup>3)</sup> vid försök att framställa trimetylacetaldehyd genom oxidation av motsvarande alkohol.

Ett försök att förallmänliga nyssnämnda oxysyrereaktion gjordes av *Braun* och *Kittel* <sup>4)</sup>; de behandlade en oxisyra erhållen ur en homolog till pinakolin med 90 % svavelsyra. Dock ansågo de att därvid ur syran (1) keton (2) utan omlagring uppstått.



Såsom ovanskriuen emellertid tidigare utförligt klarlagt <sup>5)</sup>, hava nämnda autorer vid sina undersökningar utgått från falska förutsättningar och därför ernått missvisande resultat. Bl. a. bör oxisyran tillskrivas formeln  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2 : \text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ . Den är sålunda en verklig  $\alpha$ -oxisyra av samma typ som trimetylmjölksyran och kunde den därför väntas undergå liknande reaktion förenad med en omlagring av kolskelettet.

Ett särskilt intresse kunde detta fall påräkna emedan vid en eventuell radikalvandring konkurrens mellan metyl- och etylgruppen borde inträda. En undersökning kunde därför klargöra

<sup>1)</sup> Monatsh. **10**, 770 (1889); **12**, 356 (1891).

<sup>2)</sup> Monatsh. **13**, 647 (1892).

<sup>3)</sup> Ann. **351**, 259 (1906).

<sup>4)</sup> Monatsh. **27**, 803 (1906).

<sup>5)</sup> *Bertil Nybergh*. Undersökningar över Pinakolinomlagringen, Akad. avh. Helsingfors 1921 sid. 52 o. f. samt Ber. **55**, 1964 (1922).

huruvida gruppernas s. k. vandringslätthet, hittills jämförd endast vid pinakolinomlagringen, vore uttryck för allmännare lagbundenhet. —

Vid framställningen av *1.1.1.-metyldietylmjölksyran* förfor jag icke enligt *Braun* och *Kittel*, vilka genom oxidation av ketonen till ketosyra och genom dennas reduktion med natriumamalgam ernått oxisyran, utan enligt en annan metod, som gav bättre utbyte. Såsom jag tidigare visat bildas denna syra även såsom biprodukt vid oxidation av 1.1.1. metyldietylaceton med natriumhypobromit, varvid en intermediär bildning av dibromerad keton, i enlighet med *Richard* och *Langlais'* undersökningar av enkel pinakolin <sup>1)</sup>, är att antaga. Fördelaktigt är nu att, som nämnda forskare i sitt särfall förfarit, utföra bromeringen och förtvålningen i skilda operationer <sup>2)</sup>. Sistnämnda reaktion förorsakade emellertid i mitt fall en del svårigheter, då reaktionshastigheten var synnerligen liten, tydligen till följd av bromidens ringa löslighet (vid lösningens kokpunkt). Tillsats av alkohol medförde väl ögonblicklig reaktion men skedde härvid kondensation. Förtvålningen utfördes därför med alkalivattenlösningen i autoklav.

*Framställning av dibromid*: 10 g ren 1.1.1. metyldietylaceton, kp 154°, löstes i 20 g tetraklormetan. Blandningen avkyldes därpå med isvatten och 25 g brom (2 mol.) löst i 50 g tetraklormetan indroppades. Kylningen måste i början något minskas för att reaktionen skulle inträda vilken sedan förtgick under HBr utveckling och svag uppvärmning. Efter 2 timmar avlägsnades HBr och CH<sub>4</sub> i vacuum och resten destillerades. En obetydlig förfraktion erhöills varpå dibromiden, en tung olja, övergick med konstant kp<sub>13</sub> = 132°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,5677. (19 g).

Bromiden som vid vanlig temp. på grund av sin svårflyktighet är nästan luktlös, besitter i ångform en ytterst skarp lukt och angriper häftigt ögonen, vilka egenskaper allmänt utmärka bromerade ketoner.

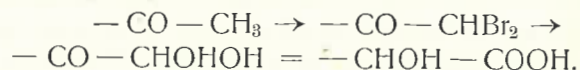
*Förtvålning av dibromid*: 16 g dibromid upphettades i en nickelskål med 19 g KOH i 100 g vatten i en autoklav vid ca 190° (4 atm.). Sedan vätskan svalnat, extraherades den med eter och skiljdes genom filtrering från mindre mängd förhartsningsprodukter. Härpå avkyldes lösningen till 0° och oxisyran utfälldes med utsp. svavelsyra. Utbyte fast ämne 6,8 g. Smp. rå 70°. Syran är något vattenlöslig, varför genom extraktion av moderluten med eter en mindre mängd

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [4], **7**, 467 (1910).

<sup>2)</sup> Ett försök att erhålla oxisyran genom direkt oxidation med för dibromid beräknad mängd hypobromit gav icke gott resultat i det att samtidigt monobrom- och tribromderivat bildades.

ännu kunde erhållas. — Syran renades genom behandling med vattenånga och omkrist. ur vatten. Inalles framställdes 30 g ren syra (70 % av det teoretiska ur keton). Smp. 82°.

Dibromidens förtvålning till oxisyra är en rätt intressant reaktion. *Richard* och *Langlais* <sup>1)</sup> hava för vanlig dibrompinakolins vidkommande uppställt en likhet, enligt vilken de tänkt sig att en primärt uppkommen ketoaldehyd övergår i oxisyra genom „samtidig oxidation och reduktion“, genom alkalits inverkan. En sådan egenskap hos en 10 % lutlösning — redan vid 100—120° och vanligt tryck — är dock knappast möjlig. Enklast synes mig reaktionen åskådliggjord genom att antaga att de båda bromatomerna utbytas mot hydroxyl, var-efter det bildade aldehydhydratet intramolekylärt „utjämnas“ till den stabilara, isomera oxisyran — om genom enolisering eller vattenavspjälkning är i detta fall ofruktbart att söka utreda,



*Spjälkningen av oxisyran och omlagringen* utfördes i enlighet med *Glücksmanns* <sup>2)</sup> anvisningar: 25 g ren oxisyra inhäldes i 100 g 90 % svavel-syra i en kolv försedd med kort kylare jämte gasavdelningsrör. Kolven upphettades i vattenbad till 50°. Reaktionen begynte genast och fortgick under stark skumning, varvid en gas avgick, som reagerade med palladiumklorid och antänd brann med blå låga: kolmonoxid. Koldioxid kunde ej påvisas, sålunda hade en typisk mjölksyrespjälkning ägt rum. — Sedan gasutvecklingen upphört, avkyldes reaktionsprodukten och hälls i 1 l vatten. Härvid uppsteg en kamferartad luktande olja, som överdestillerades med vattenånga; oljan, 14,2 g, avseparerades, torkades med K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> och destillerades:

kp <sub>770</sub> = 130 — 137°, 1,6 g;	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> = 0,8199.
„ 137 — 138°, 6,4 g;	„ = 0,8224.
„ 138 — 139°, 2,4 g;	„ = 0,8253.
„ 139 — 150°, 2,2 g;	„ = 0,8584.

1,6 g högt kokande något förhartsad rest.

Vid omdestillation av huvudfraktionen sjönk kokpunkten till 136°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8180. Analys av 137 — 138°:

0,2294 g subst: 0,2497 g H <sub>2</sub> O; 0,6147 g CO <sub>2</sub> .
Funnet: C = 73,14 %; H = 12,19 %.
Ber. C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O: C = 73,57 %; H = 12,36 %.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Monatsh. 12. 356 (1891).

<sup>3)</sup> *Braun* och *Kittel* (l-c) hava i en reaktionslikhet även antagit bildningen av koldioxid ehuru de ej lyckats påvisa närvaron av denna gas.

De tre första fraktionerna undersöktes: de gävo inga aldehydreaktioner men väl ketonreaktion (semikarbazid). Att märka är att kokpunkten är betydligt högre än den *Braun* och *Kittel* angivit: (132°, hela mängden oxisyra endast 3 g!) <sup>1)</sup>. Den av dem förmodade *metyl-tert-amylketonen* (kp = 131,5 — 132,5° d<sub>21</sub><sup>21</sup> = = 0,825 <sup>2)</sup>) har *icke* bildats.

Av ovanstående framgår att *omlagring* ägt rum, i analogi med förhållandet vid trimetylmjölksyrans spjälkning. De två ifrågakommande ketonerna hava rätt lika egenskaper *etyl-sek-butylketon* kp 136—138°, d<sup>19</sup> = 0,8248 <sup>3)</sup>, *dietylaceton* kp 138° <sup>4)</sup> (137—138°) <sup>5)</sup> d<sup>19</sup> 0,823 <sup>3)</sup>. Semikarbazonerna visa något olika Smp: 107° <sup>3)</sup> resp. 98° <sup>5)</sup>. — De vid omlagringen erhållna fraktionernas konstanter stämma rätt väl med båda dessa ketoners egenskaper. Vid semikarbazonframställning erhöles emellertid, trots den rätt konstanta kokpunkten, ej någon enhetlig substans. smp. var oskarp 45—52°, omkristallisation gav olja. Då ett försök att med natriumbisulfid åtskilja de förmodade beståndsdelarna <sup>6)</sup> ej givit påtagligt resultat tillgreps fraktionerad semikarbazonbildning; resultatet härav må här endast i korthet relateras. De erhållna semikarbazonfraktionerna visade stigande Smp, 56°, 82°, 92°, 95°; fullt enhetliga produkter hava dock ännu ej erhållits. Påfallande var slutfraktionernas långsamma bildningshastighet, ett karaktistikum för etylketonerna. <sup>7)</sup>

Allt detta häntyder på att en blandning av etyl-sek-butylketon och dietylaceton bildats vid omlagringen ehuru för deras bestämmande då de förekomma tillsammans noggrannare metoder måste utfinnas.

Det synes sålunda som om i denna undersökta reaktion liksom vid pinakolinomlagringen *såväl etyl- som metylgruppen* vid inbördes konkurrens skulle vandra:

<sup>1)</sup> Monatsh. 27, 818 (1906).

<sup>2)</sup> *Wischnegradsky*, Ann. 178, 105 (1875).

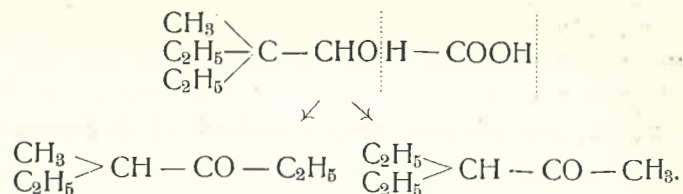
<sup>3)</sup> *Fourneau—Tiffeneau*, Compt. rend. 145, 437 (1906).

<sup>4)</sup> *Clarke*, Am. Chem. Journ. 39, 574 (1908).

<sup>5)</sup> *Tiffeneau—Dorlencourt*. Compt. rend. 143, 123 (1905).

<sup>6)</sup> *Frankland—Duppy*. Ann. 138, 212 (1864) samt *Fourneau—Tiffeneau* l. c.

<sup>7)</sup> *Meerwein*, Ann. 419, 142 (1919) även noten, samt *Nybergh*, Ber. 55, 1962 (1922).



Huruvida även förhållandet mellan gruppernas vandringslätthet är detsamma återstår ännu att fastställa. —

Då ovanskildrade framställningsmetoder ställer ett flertal förr okända  $\alpha$ -oxisyror inom räckhåll ernar jag utsträcka studiet av radikalvandringarna jämväl till andra högs substituerade mjölk-syrehomologer.

Helsingfors, Univ. Kem. lab.

## Försök att ur kåda isolera nativa hartssyror.

Av *Ossian Aschan*.

(Förelöpande meddelande vid Finska kemistsamfundets möte den 18 december 1922.)

Den uppfattning har redan länge varit gällande, att de hartssyror med den gemensamma formeln  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , vilka kallats abietinsyror, kolofonsyror etc. och förekomma i de vid upphettning tekniskt framställda konifer-hartserna, kolofonium, galipot m. fl., icke finnas färdigbildade i naturen utan först genom omlagring uppkomma ur obeständiga syror med samma sammansättning vid den höga temperatur av ända till  $200^\circ$ , som nämnda handelsprodukter vid framställningen äro utsatta för. Till ovannämnda obeständiga syror, vilka jag ville beteckna som *nativa hartssyror*, hör utan tvivel den av *Unverdorben* redan år 1827 omnämnda „pininsyran“. *Klason* och *Köhler* hava (1904) benämnt en del av dessa nativa hartssyror i kådan *sapinsyror*, vilka redan vid upphettning övergå i s. k. *kolofonsyror*. Senare (1911) har *Köhler* avgivit följande fullständigare skema för hartssyrorna överhuvud. Han delar dem i följande huvudavdelningar:

### A *Naturliga hartssyror* och B *kolofonsyror*.

De förra (A) äro av tvenne slag, nämligen: hartssyror som ej oxideras i luft och äro relativt beständiga mot upphettning, s. k. *pimarsyror*, och sådana, vilka oxideras av luftsytet och lätt förvandlas vid upphettning, s. k. *sapinsyror*. Kolofonsyrorna (B) äro som nämnts omvandlingsbara och utgöras av  $\alpha$ -kolofonsyror med negativ vridning samt  $\beta$ -kolofonsyror med positiv vridning. De uppgivas övergå vid upphettning i andra kolofonsyror med motsatt vridning.

Denna inledning är icke till alla delar klar och överensstämmer delvis ej heller med fakta. Så är det tillsvdare icke fastställt, att *L*-pimarsyra, vars ammoniumsamt bl. a. i motsats till *d*-pimarsyrans är lätt lösligt i het ammoniaklösning, såsom benämningen erfordrar, vore strukturidentisk med *d*-pimarsyra.

Vardera pimarsyran har visserligen påvisats i upphettad kåda av särskilda Pinus-arter och äro därför att betrakta som *nativa*. Av *Ducommun* har den sistnämnda sålunda, om ock ej i rent tillstånd, påträffats såväl i Bordeaux-kolofonium som i nordisk tall, av *Vesterberg* också i stamkådan därav. *Köhler* tror sig dessutom i den s. k. „vinterkådan“ av gran hava påvisat *l*-pimarsyra.

I särskilda publikationer har jag tidigare sysselsatt mig med de genom upphettning bildade hartssyrorna, de *egentliga abietinsyrorna*, vilka utmärka sig genom relativt hög smältpunkt, svårlöslighet och god kristallisationsförmåga. Från ovannämnda *d*-pimarsyra med smp. 211—212° skilja de sig genom att de lätt oxideras i luft, medan pimarsyran är beständig, även vid upphettning, såsom *Vesterberg* visat.

Härtill är jag i tillfälle att, i förbigående, lägga några på sista tiden förvärvade erfarenheter. Vid undersökning av ett här i handeln förekommande, till färgen synnerligen ljus amerikanskt kolofonium påträffades icke obetydliga mängder av samma *d*-pimarsyra med smp. 210—211° samt hög vridningsförmåga. Däremot innehöll detta synbarligen svagt upphettade prov icke någon egentlig abietinsyra med smp. 182° (*Levys* abietinsyra resp. pinabietinsyra), utan endast en vida lägre smältande hartsyra. Men även i mörkare, starkare upphettade amerikanska kolofoniumsorter har jag anträffat *d*-pimarsyra. Härom skall jag emellertid, såsom icke hörande till dagens uppgift, senare meddela närmare detaljer.

Medan nu abietinsyrorna och delvis även pimarsyrorna blivit skäligen väl undersökta, den vanliga abietinsyran särskilt av *Levy* samt pinabietinsyran ur svartlutens tvålvätska vid härvarande universitetslaboratorium, hava s. k. pininsyra eller *Klasons* och *Köhlers* „sapinsyror“, vilka anses förekomma i kådan resp. terpentinerne, varken blivit isolerade, analyserade eller på annat sätt karakteriserade. Dessa „nativa“ hartssyrors natur och egenskaper hava således hittills förblivit alldeles obekanta, ehuru de, såsom de verkliga naturprodukterna, äga stor betydelse.

Särskilt intresse väcka härvid naturligtvis grankådens hartsbeståndsdelar. Kådan av den nordiska granen förekommer, såvitt jag funnit, i tre olika former, nämligen den vanliga, allmänt påträffbara amorfa kådan som förekommer i mer eller mindre gula och oftast ganska hårda klumpar på trädens stam, och

vars olika former av *Klason* och *Köhler* betecknats såsom „*sommarkåda*“. Den andra av mig anträffade men mycket sällsynta grankådan, uppträder i vita alldeles torra, nästan alls icke klibbiga, gul- till gråvita kritartade korn på granens rötter, där dessa träda fram i dagen på skogsstigar å torr mark och blivit skadade genom påtrampning av passerande djur och människor. Denna form ville jag beteckna som „*rotkåda*“. Slutligen må nämnas ännu en form, vilken är ganska sällsynt men likväl, där den uppträder, förefinnes i icke obetydlig mängd. Den liknar den av sistnämnda forskare som „*vinterkåda*“ betecknade formen. Det är om beståndsdelarna av denna jag i dag, sedan jag tillfälligtvis senaste augusti månad på samma ställe lyckats påträffa några tiotal gram, skall meddela några detaljer. Fyndorten är Sondarö i Pernå socken.

Från den skadade barken av tvenne medelstora granar hade bildats alldeles vita tappar av paraffinliknande beskaffenhet. Den av glittrande kristaller bestående, icke synnerligt klibbiga massan var indränkt av välluktande terpen, sannolikt pinen och dipenten, varjämte den också ägde en angenäm lukt av terpineol. Samma vita massa påträffades även på marken, nedanför tapparna. Den hopsamlade råprodukten löstes i 50 g ättikester, varav den ganska lätt upptogs; den från bark och annat avfilterade lösningen fick indunsta ung. till hälften — härvid liksom under alla operationer arbetades vid vanlig temperatur — och försattes därefter med den 2—3 dubbla mängden under 70° kokande petrolemer. Härvid avskiljdes på botten av kärlet 2 till 3 g av en svagt gulaktig kåda (S I) som i luft snart blev fast. Filtratet härav fick åter avdunsta till ca hälften; vid tillsats av ca 5—6 delar petroleter utföll en hartsartad massa (S II) i klumpar, vilka efter avdekantering vid rivning med en glasstav var lätt pulveriserbar och vägde 3,5 g. Den liknade alldeles den ursprungliga paraffinartade massan, men var något gulare, fast och kristalliserbar. Den avhållda lösningen fick åter avdunsta, då en seg vätska bildades, som jämte ännu förefintliga lösningsmedel vägde 29 g. Då den ånyo försattes med mycket petroleter, utföll åter en flockig fällning (S III), som upprepat tvättades med petroleter och vägde 1,4 g.

Filtratet från fällningen fick åter indunsta och återstoden (23 g) som ännu var rik på fällningsmedlet, måste numera innehålla hartsyran eller hartssyrorna, om sådana voro förhanden. Den

upplöstes under omskakning i c. 2 % sodalösning, vari den var klar- och löslig, ett tecken på att den icke innehåller abietinsyror, vilkas natriumsalt äro svårslösliga och bilda opaliserande lösningar. Det första förmodandet att några neutralämnen ej ingå i lösningen besannades icke. Vid omskakning med absolut eter, vilken upprepades 8 gånger, upptogos gång efter gång betydliga mängder av segflytande, indifferentia ämnen, vilka upphettade på platinableck synbarligen voro fullständigt flyktiga utan sönderdelning och svärtning, varav den slutsatsen kan dragas att i eter lösliga Na-salter icke föreligga. En del av dessa indifferentia ämnen äro kristalliserande, enär de tre sista eterextrakten nästan fullständigt stelnade till en i hårda, vita, glänsande blad kristalliserande substans. Den eminenta lösningsförmågan hos den utspädda Na-saltlösningen är karakteristisk för här föreliggande hartssyra. Lösningen skummar starkt och upplöser även betydliga mängder eter. Den flyter ej jämnt på glasytor utan i strimmigt ojämna banor. På urglas avsätta sig i beröring med luft nästan omedelbart vita hinnor, vilka dock lösa sig vid vattentillsats. Vid tillsats av koksalt utfälles resinatet ur sin lösning som en vit fällning, vilken dock består av fina droppar. Denna flytande form är karakteristisk för natriumsaltet av den oförändrade nativa hartssyran.

Den alkaliska lösningen utfälldes efter eterbehandlingen, och fällningen gav vid behandling med 85 % alkohol en väl kristalliserande substans IV, som synes vara en hartssyra varpå dess molvikt tyder. Efter omkristallisering ur 85 % alkohol sintrar den vid c. 132°, smälter vid 139°, fullständig klarsmälta först vid 149°.

Följande sammanställning över de hittills erhållna produkterna och resultatet av deras analyser kan påräkna intresse:

	%	%	%	%
I. C	75,63;	H 8,93.	Beräkn. för C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	med C 75,95; H 8,86.
II. "	72,73;	" 8,28.	" " C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	" " 72,29; " 8,43.
III. "	73,98;	" 8,44.	(Blandning);	
" "	74,51;	" 8,69.	"	
IV. (förlorad)	" 9,97.	Beräkn. för C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	" " 79,47; "	9,93.
" (Molvikt)	304,	beräknad 302.	[α] <sub>D</sub> <sup>16</sup> = -35,2°;	i absolut
alkohol för ren pinabietinsyra	hade förut erhållits	-31° för	samma konstant.	

Den undersökta kristalliniska kådan synes således innehålla en lägre smältande nativ hartssyra som visar med dessa syror överensstämmande egenskaper; visserligen blev analystalet för kol icke fastställt. Vad de tre andra undersökta preparaten I. II. och III. vidkommer, så erhållas för dem värden, vilka överensstämmer med sammansättningen C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> och C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. Föreningar med dessa formler har jag anträffat också i andra fall. Syror med denna sammansättning förekomma, såsom jag tidigare funnit, i den råa pinabietinsyran, och C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> bildas enligt av mig utförda försök, vid oxidation av pinabietinsyra, upplöst i alkali, med luft och med väteperoxid, ävensom med utspädd K Mn O<sub>4</sub>-lösning. Även i amerikanskt kolofonium förefinnes en syra med formeln C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. Huruvida nu alla dessa produkter äro identiska, har tillsvidare varit omöjligt att utröna, huvudsakligen på grund av att de icke uppträda kristalliserade. Jag hoppas dock att det skall lyckas att utröna detta med tillhjälp av ur dem framställda därivat.

I själva verket har mina hartssyreundersökningar — om jag undantager dem med pinabietinsyra och abietinsyra — varit av orienterande natur. Detta har betingats av samma svårighet att rena syror. Två gångbara vägar ha emellertid framgått av undersökningarna. Den ena består i att utfälla natronsaltlösningarna av hartssyror och deras oxidationsprodukter (i kolofonium eller i kåda o. s. v.) med koldioxid, då de verkliga hartssyrorna utfalla, medan de beledsagande oxidationsprodukterna bliva i lösning. Den andra består i att lösa blandningarna i benzol eller andra lämpliga lösningsmedel och underkasta lösningarna fraktionerad fällning med petroleumeter, varvid de verkliga hartssyrorna stanna i lösningen.

Vad vridningsförmågan av den i förestående meddelande som råprodukt beskrivna kristalliniska grankådan vidkommer, så var [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> (i benzol) = -95,9° och i absolut alkohol = -120,6°. De däri ingående syror visa således en stark vridning åt vänster. Detta förfullständigas av att den i stor mängd i kådan förefintliga, icke kristalliniska neutralsubstansen visade endast [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +5,4° benzol- och -6,3° i alkohollösning.

## Om beräkning av temperaturvariationen i ett kemiskt reagerande system.

Av *Jarl A. Wasastjerna*.

### I.

I den fysikaliska kemin spela undersökningar av reaktionshastigheter ofta en viktig roll. Såsom exempel må anföras de av väte- eller hydroxyljoner katalytiskt påverkade reaktionerna, såsom den av vätejoner katalyserade rörsockerinversionen och den av hydroxyljoner katalyserade spjälkningen av diacetonalkohol i två molekyler aceton. Då reaktionshastigheten är låg, äro dylika undersökningar vanligen ganska enkla att utföra. Det reagerande systemet hålles i termostat, och prover analyseras vid bestämda tidpunkter medels kemiska eller i vissa fall fysikaliska metoder. Vid ett arbete, med vilket författaren under sensommaren och hösten detta år varit sysselsatt, gällde det emellertid att genom undersökning av mycket stora förtvålningshastigheter bestämma närvaron av stora hydroxyljon-koncentrationer i de betraktade lösningarna. Vid en förtvålning, som praktiskt taget slutföres på ca 6 minuter, kan en kemisk analys vid given tidpunkt icke komma ifråga. Det gäller under sådana förhållanden att finna en noggrant mätbar fysikalisk storhet, som vid reaktionen undergår en märkbar förändring, och vilken storhet kan tjäna som mått för den omsatta kvantiteten. Vid den ovan antydda undersökningen befunnos två dylika metoder användbara. Den ena grundar sig på ljusbrytningens förändring vid förtvålningen; den andra och avsevärt bättre metoden är baserad på förändringen av det reagerande systemets elektriska ledningsförmåga.

Vid undersökningarna, speciellt de enligt den senare metoden utförda, uppnåddes en mycket hög grad av precision. De uträknade resultaten voro emellertid av den art, att de gävo anledning till farhågor, att vid beräkningen något starkt störande

inflytande lämnats obeaktat. Den undersökning, som av denna anledning igångsattes, gav vid handen att den enda faktor, som möjligen kunde förklara nyss antydda störingar, var *temperaturvariationen i det reagerande systemet* under försökets lopp. En närmare termokemisk och matematisk utredning ledde slutligen till det resultatet, att nämnda avvikelser kvantitativt försvunno, då temperaturvariationen vid beräkningarna beaktades.

Det var emellertid fullkomligt omöjligt att med tillhjälp av en termometer bestämma temperaturkurvan, dels av den anledningen, att värmeutjämningen mellan en vätska och en i vätskan befintlig termometer icke försiggår med en i detta fall ens närmelsevis tillräcklig hastighet, och dels emedan införandet av en termometer i det använda kärlet skulle inneburet en väsentlig störning av systemet. På grund av lösningens ledningsförmåga kunde ej heller ett termoelement eller en bolometer användas, utan att förses med ett omhölje, som åter skulle fördröjt värmeutjämningen.

Det gällde således att matematiskt, och med stöd av noggrant mätbara data, beräkna temperaturvariationen i det betraktade systemet, som befann sig i en termostat. Detta problem är av så allmän beskaffenhet och av så fundamental betydelse vid alla undersökningar av stora reaktionshastigheter, att det synts författaren lämpligt att behandla frågan i en särskild liten uppsats; detta så mycket hellre, som kemisten, vilken kommer i beröring med problemet, i allmänhet skall känna sig främmande för dess matematiska karaktär och sålunda, som författaren hoppas, med tillfredsställelse taga del av resultatet av föreliggande undersökning.

### II.

Vi tänka oss att vi fylla vårt reaktionskärl, som antages befinna sig i en termostat, med en elektrolyt samt bestämma den elektrolytiska ledningsförmågan vid olika temperaturer. Förändra vi nu plötsligt termostatens temperatur, kunna vi genom mätning av den elektrolytiska ledningsförmågan utröna den hastighet, med vilken temperaturutjämningen mellan kärlet och termostaten försiggår. Må  $\theta$  beteckna temperaturdifferensen mellan kärlet

och termostaten, varvid alltså  $\vartheta$  räknas positivt, om kärlet är varmare än termostaten, medan  $\vartheta$  räknas negativt i motsatt fall. Må vidare  $t$  beteckna tiden, t. ex. i minuter. Betrakta vi endast jämförelsevis små temperaturdifferenser, skall det lyckas oss att förklara temperaturvariationen genom en differentialekvation av formen

$$\frac{d\vartheta}{dt} = -\alpha^2\vartheta, \quad (1)$$

där  $\alpha^2$  är en konstant, som vi upphöjt i kvadrat för att därmed beteckna, att den ovillkorligen är positiv. För att praktiskt kunna bestämma  $\alpha^2$  integrera vi ekvationen (1) och erhålla, i det vi samtidigt övergå från Neper'ska till dekadiska logaritmer,

$$\alpha^2 = \frac{\log\left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}\right)}{0,4343(t_2 - t_1)} \quad (2)$$

Bestämna vi alltså temperaturdifferenserna  $\vartheta_1$  och  $\vartheta_2$  vid tidpunkterna  $t_1$  och  $t_2$ , kunna vi enligt formeln (2) beräkna konstanten  $\alpha^2$ .

Vi undersöka till en början en bimolekylär reaktion. Då stora reaktionshastigheter så vitt möjligt undvikas, nedtryckes städse med fördel den ena av de två ifrågakommande koncentrationerna. Reaktionshastigheten anges av likheten

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x), \quad (3)$$

där  $k$  är hastighetskonstanten,  $a$  och  $b$  de ursprungliga koncentrationerna av de reagerande ämnena samt  $x$  den omsatta mängden, räknad, såsom  $a$  och  $b$ , i mol per liter. Om vi, i enlighet med vad ovan framhållits, förutsätta att  $b$  är avsevärt mindre än  $a$ , förblir faktorn  $(a-x)$  under reaktionens förlopp nära konstant och förändras endast från  $(a)$  till  $(a-b)$ . I medeltal har denna faktor värdet  $\left(a - \frac{b}{2}\right)$ , och vi kunna således approximativt i formeln (3) ersätta variabeln  $(a-x)$  med konstanten  $\left(a - \frac{b}{2}\right)$ .

För en monomolekylär reaktion gäller formeln

$$\frac{dx}{dt} = k(b-x). \quad (4)$$

Betydelsen av beteckningarna framgår omedelbart vid jämförelse med formeln (3). Beteckna vi, då fråga är om en bimolekylär reaktion,  $k\left(a - \frac{b}{2}\right) = \beta^2$  och, då vi undersöka en monomolekylär reaktion,  $k = \beta^2$ , där i vardera fallet alltså  $\beta^2$  är en konstant, kunna vi sammanfatta formlerna (3) och (4) i likheten

$$\frac{dx}{dt} = \beta^2(b-x). \quad (5)$$

Då reaktionen förlöpt till slut, d. v. s. då  $b$  mol per liter reagerat, må den totala värmemängd, som därvid utvecklats, motsvara en temperaturstegring hos systemet om  $\gamma$  Celsius-grader. Med andra ord: reagerar systemet adiabatiskt, d. v. s. värmeisolerat, stiger temperaturen med  $\gamma$  grader, varvid självfallet  $\gamma$  kan vara ett negativt tal. Därav följer, att i ett adiabatiskt system temperaturstegringen  $d\vartheta$  under tiden  $dt$  anges av likheten

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\gamma}{b} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (6)$$

Sker reaktionen emellertid i det av oss tidigare undersökta kärlet, och beaktas värmeutjämnningen mellan kärlet och termostaten, gäller enligt (1) och (6) likheten

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\gamma}{b} \cdot \frac{dx}{dt} - \alpha^2\vartheta. \quad (7)$$

Temperaturdifferensen  $\vartheta$  som en funktion  $\vartheta = \varphi(t)$  av tiden  $t$  bestämmes alltså av följande system av differentialekvationer

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\vartheta}{dt} &= \frac{\gamma}{b} \cdot \frac{dx}{dt} - \alpha^2\vartheta, & \text{I} \\ \frac{dx}{dt} &= \beta^2(b-x). & \text{II} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Dividera vi (I) med (II) få vi

$$\frac{d\vartheta}{dx} = \frac{\gamma}{b} - \frac{\alpha^2\vartheta}{\beta^2(b-x)} \quad (9)$$

Införa vi variabeln  $y = (b - x)$ , varvid  $dx = -dy$ , övergår likheten (9) i den homogena differentialekvationen

$$\frac{d\vartheta}{dy} = -\frac{\gamma}{b} + \frac{\alpha^2}{\beta^2} \cdot \left(\frac{\vartheta}{y}\right). \quad (10)$$

Denna likhet kan lösas genom substitutionen  $\vartheta = y \cdot z$ , varigenom  $\frac{d\vartheta}{dy} = y \cdot \frac{dz}{dy} + z$ , och ekvationen (10) transformeras i likheten

$$y \cdot \frac{dz}{dy} + z = -\frac{\gamma}{b} + \frac{\alpha^2}{\beta^2} \cdot z. \quad (11)$$

Variablerna äro sålunda separerade, och lösningen lyder

$$\int \frac{dy}{y} = \int \frac{dz}{-\frac{\gamma}{b} + \frac{\alpha^2}{\beta^2} z - z} + C_0, \quad (12)$$

där  $C_0$  är en integrationskonstant. Integrationen ger oss

$$\ln y = \frac{\beta^2}{\alpha^2 - \beta^2} \ln \left( -\frac{\gamma}{b} + \frac{\alpha^2}{\beta^2} \cdot z - z \right) + C_0. \quad (13)$$

I det vi återinföra  $y = (b - x)$  och  $z = \frac{\vartheta}{y} = \frac{\vartheta}{b - x}$ , erhålla vi

$$\ln(b - x) = \frac{\beta^2}{\alpha^2 - \beta^2} \cdot \ln \left( -\frac{\gamma}{b} + \frac{\alpha^2 - \beta^2}{\beta^2} \cdot \frac{\vartheta}{b - x} \right) + C_0. \quad (14)$$

För att bringa  $\vartheta$  under formen  $\vartheta = \varphi(t)$  beräkna vi funktionen  $(b - x) = \psi(t)$  genom att lösa differentialekvationen (8, II). Vi erhålla för  $(b - x)$  uttrycket

$$(b - x) = b \cdot e^{-\beta^2 t}, \quad (15)$$

som insättes i formeln (14):

$$\ln b \cdot e^{-\beta^2 t} = \frac{\beta^2}{\alpha^2 - \beta^2} \ln \left( -\frac{\gamma}{b} + \frac{\alpha^2 - \beta^2}{\beta^2} \cdot \frac{\vartheta}{b \cdot e^{-\beta^2 t}} \right) + C_0. \quad (16)$$

Lösa vi slutligen likheten (16) med avseende å  $\vartheta$ , erhålla vi efter en enkel transformation följande uttryck:

$$\vartheta = \left\{ \left( \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta^2 \gamma} \vartheta_0 + 1 \right) \cdot e^{(\beta^2 - \alpha^2) \cdot t} - 1 \right\} \cdot \frac{\beta^2 \gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \cdot e^{-\beta^2 t}, \quad (17)$$

där  $e$  är basen för de naturliga logaritmerna och  $\vartheta_0$  temperaturdifferensen vid försökets början, d. v. s. vid tidpunkten 0. Formeln (17) utgör problemets lösning.

För jämförelsens skull må emellertid även temperaturkurvan för ett värmeisolerat system undersökas. Likheten (6) ger omedelbart

$$\frac{d\vartheta}{dx} = \frac{\gamma}{b}, \quad (18)$$

$$\vartheta = \vartheta_0 + \frac{\gamma}{b} \cdot x. \quad (19)$$

Då slutligen enligt (15)  $x = b(1 - e^{-\beta^2 t})$  finna vi alltså

$$\vartheta = \vartheta_0 + \gamma(1 - e^{-\beta^2 t}). \quad (20)$$

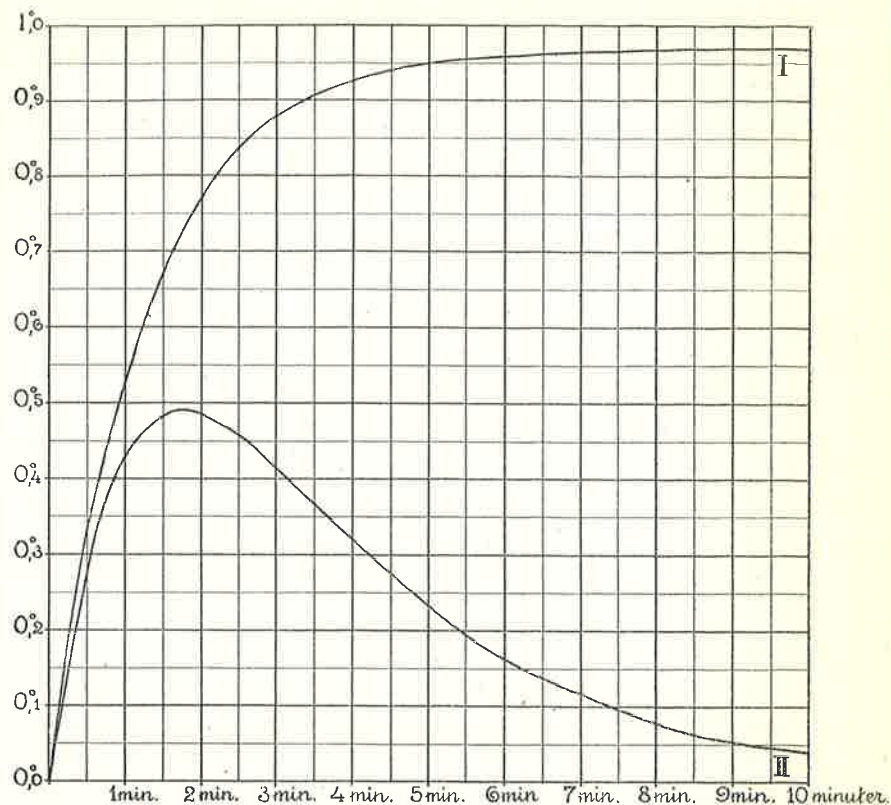
### III.

För att belysa användningen av det i formeln (17) sammanfattade resultatet av föreliggande undersökning må vi beräkna temperaturvariationen i ett av författaren experimentellt undersökt system bestående av 0,833 mol KOH och 0,0874 mol  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  per liter. Reaktionens hastighetskonstant  $k$  är vid den temperatur, vid vilken arbetet utfördes, nämligen  $0^\circ \text{C}$ ., lika med 1,0. Reaktionsvärmets motsvarar en temperaturstegring av  $0,97^\circ$  i ett värmeisolerat system. Detta tal är funnet genom för ändamålet särskilt utförda kalorimetriska undersökningar. Värmeutjämningskoefficienten  $\alpha^2$  för det använda motståndskärlet var vid små temperaturdifferenser  $\alpha^2 = 0,39$ . Vid stora temperaturdifferenser, vilka emellertid icke här kommo i fråga, hade  $\alpha^2$  betydligt högre värden. De i formeln (17) ingående konstanterna ha således följande numeriska värden:

$$\alpha^2 = +0,39,$$

$$\beta^2 = k \left( a - \frac{b}{2} \right) = +0,79,$$

$$\gamma = +0,97.$$



Temperaturdifferensen  $\vartheta_0$  vid försökets början må försummas. I stället för att tabellariskt angiva sammanhörande  $\vartheta$  och  $t$ -värden, föredraga vi att grafiskt återgiva temperaturdifferensen  $\vartheta$  som funktion av tiden. Kurvan I hänför sig till ett tänkt, värmeisolerat system, medan kurvan II gäller för det ifrågavarande i termostaten befintliga motståndskärlet.

Helsingfors den 28 december 1922.

## Pienien metallimäärien määramisestä ravintoaineissa ja metalliastiain liukoisuusmääräyksistä.

*K. K. Järvinen.*

Jotta voisi määrätä myrkyllisiä metalleja niinkuin arseni, anti-moni, tina, kupari, sinkki j. n. e. orgaanisissa aineissa, on ensin tämä aine hajotettava. Tähän tarkoitukseen käytetään monta eri menettelytapaa, joista useat kuitenkin ovat joko aikaavieviä tai epätäydellisiä, niin että niitä voi käyttää vain rajoitetuissa tapauksissa. Esim. jos aine poltetaan tuhkaksi, voi As, Sb, Hg y. m. haihtua. Tapa lisätä kuivattu aine vähin erin sulaan salpietariin aikaan saa hyvin kiivaan räjähdysten tapaisen palamisen, jolloin pienempiä määriä esim. arsenikkiä näkyy haihtuvan. Eräessä kokeessa haihtui 2 % arsenista ja syntynyt liekki oli arsenista valkoinen. Sitä paitsi on jälkikäsitteily rikkihapolla pitkävetäinen ja saadaan suuret määrät tarpeetonta natrium-sulfaattia, liuokseen. Paljon käytetty Fresenius-Babon tapa oksidoida suolahapolla ja kaliumkloraatilla, jättää paljon orgaanista ainetta, varsinkin rasvan, polttamatta, joten seuraavassa käsittelyssä rikkivedyllä y. m. nämä aina ovat haittana. Kjeldahlin tapa väkevöidyllä rikkihapolla, lisäämällä kaliumsulfaattia ja salpietaria, tuottaa taas paljon tarpeettomia suoloja liuokseen. Salpietari-happo yksinään taas ei oksidoi hyvin kaikkia orgaanisia aineita, varsinkaan ei rasvaa, josta helposti voi vakuuttautua. Paras tapa mielestäni on useiden suosittelen ja käyttämä tapa polttaa ainoastaan salpietari- ja rikkihapolla, sillä tällöin ei tule tarpeettomia suoloja liuokseen ja hapotkin voidaan, jos tarvitaan, kokonaan haihduttaa. En ole kuitenkaan lähdekirjoista, niinkuin J. König, Beythien. Unters. d. Nahrungsmittel, G. Baumert Lehrbuch d. gerichtlichen Chemie y. m., tavannut lyhyttä ja käytännöllistä menettelytapaa. Varsinkin rasvan polttaminen on useissa tapauksissa tehnyt vaikeuksia. Käytetään yleensä suuria posliinimaljoja ja suuria määriä happoja. Kokeillessani tällä tavalla tuotti myös useiden aineiden vahva vaahtoaminen vaikeuksia, varsinkin kun suurempia määriä lihaa, kalaa y. m. aineita

oli poltettava. Erityisesti voi suositella Kjeldahlpullon käyttämistä tähän tarkoitukseen yleensä käytetyn posliinimaljan sijaan. Olen antanut valmistaa sellaisia, joiden kaula on kartiomainen, niinkuin Erlenmeyerpullossa, niin että ne voi sisältä lasisauvalla puhdistaa. Seuraavassa esitän muutamia havaintoja, miten polttaminen käytännöllisesti ja nopeasti voidaan suorittaa. Tavalliset ravinto-ainekset: hiilihydraatit proteiini ja rasva vaativat eri määrät happea eli väkevöityä salpietari- ja rikkihappoa palaakseen. Esim. Hiilihydraatit vaativat empiirisen kaavan  $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  mukaan 30 g kohti 32 g happea. Kun kukin 2,92 ccm väkevöityä (S = 1,40) salpietari- ja 3,33 ccm väkevöityä rikkihappoa tarjoo 1 g happea, vaatii 1 g hiilihydraattia 3,12 ccm väk. salpietarihappoa ja 3,56 ccm väk. rikkihappoa palaakseen. Proteiini vaatii samoin laskettua 5,8 ja 6,6 ccm ja rasva 8,6 ja 9,8 ccm. Keskimääräinen kulutus kutakin grammaa kohti kuiva-ainetta tavallisissa ravintoaineissa vaatii teoreettisesti yhdellä luvulla mainittuna noin 6 ccm väkevöityä salpietari- tai rikkihappoa, käytännössä kuluu noin 10 ccm.

Polttaminen näillä hapoilla voidaan toimittaa nopeasti esim. seuraavalla tavalla: 10 g kuivaainetta vastaava määrä ainetta oli noin 50 g lihaa tai 30 g säilykkeitä punnitaan 300 — 500 ccm Kjeldahlpulloon, lisätään vähitellen salpietarihappoa ja muutamia lasihelmiä putkahtelemisen estämiseksi ja lämmitetään varovasti metalliverkon päällä, niin ettei vaahto pursu yli pullonsuusta. Jonkun ajan kuluttua, kun vaahtoaminen alenee, lisätään vähin erin n. 50 ccm salpietari- ja rikkihapon seosta (1:1) ja haihdutetaan, kunnes liuos alkaa mustua rikkihapon vaikutuksesta. Juuri tässä tilassa käy rasvankin polttaminen helposti, kun tipottain lisätään tiputussuppilosta salpietarihappoa, kunnes liuos vaalenee. Haihdutetaan taas kunnes mustuu j. n. e. Palaminen käy hyvin ja nopeasti. Ei saa kuitenkaan kuumentaa liaksi, niin että aine kokonaan hiiltymisestä saostuu, sillä tällöin on vaikeampi saada se jälleen poltetuksi. Lopuksi, kun liuos ei enää mustu, kuumennetaan täydellä ja paljaalla liekillä, kun on ensin lisätty rikkihappoa, niin että sitä on noin 15 ccm kaikkiaan. Jos liuos tällöin jälleen tummuu, on lisättävä tipottain varovasti salpietarihappoa. Jäähdyttyä lisätään 50 ccm vettä nitrosyylirikkihapon hajottamiseksi ja haihdutetaan jälleen, kunnes väkevä rikkihappo on viruttanut koko pullon kauloineen,

ja typpioksiidit haihtuneet. Sitten lisätään noin 1 g natriumtio-sulfaattia lopunkin mahdollisen salpietarihapon hajottamiseksi ja arseni- ja antimonisuolain redusoimiseksi. Keitetään kunnes kaikki rikki on pullon suusta haihtunut tai palanut. Jos samalla tahdotaan haihduttaa liika rikkihappo, niin ei sitä tarvitse maljassa tehdä, vaan käy se hyvin nopeasti siten, että puhalletaan käyrän lasiputken kautta aika ajoin pulloon, jolloin rikkihappo helposti haihtuu vieläpä aivan kuiviinkin asti. Näin tehden saadaan melkein kaikista metalleista kirkas liuos, ainoastaan suuremmat määrät tinaa n. 100 mg voivat saostua, mutta liukenevat, kun keitetään 30 ccm:lla suolahappoa 1:2. Myöskin voi pulloon tarttuneen tinan liuottaa muutamalla ccm natriumhydroksiidiä. Useista säilykkeistä niinkuin sardiineista jää liukenematon saos kalsiumsulfaattia, joka kuitenkin ei haittaa seuraavaa käsittelyä, kun se filtrataan pois, ellei ole lyijyä läsnä. Tärkeätä tällä tavalla polttamisessa on, että salpietarihappoa lisätään tipottain juuri nesteen mustumisen rajalla, jolloin kaikki orgaaniset aineet, rasvakin, palavat helposti.

Säilykkeissä y. m. esiintyvien pienien metallimäärien, niinkuin muutaman milligramman 100 g kohti, määrääminen lienee yksinkertaisin kolorimetrisesti rikkivedyllä tai muulla reagenssillä, sillä esim. milligrammaa pienempien määrien punnitseminen tai titraaminen on useissa tapauksissa mahdotonta. Tätä tapaa en kuitenkaan ole tavannut kirjallisuudessa yleiseen käytettävän, muuta kuin kuparin määräämiseksi säilykkeissä on yksi ehdotus mainitussa Beythienin teoksessa. Olen kuitenkin huomannut, että voi helposti kehittää tällaisia metodeja, myös muihin metalleihin nähden, varsinkin kun niitä ei esiinny yhtä aikaa useampia, niinkuin käytännössä usein on laita. Rajoitunkin tähän erikoistapaukseen toistaiseksi. Rikkivedyllä saatua sulfiidisaosta, joka pienissä määrissä aluksi esiintyy vain kolloidaalisena värjättyinä liuoksena, voi useissa tapauksissa käyttää tähän tarkoitukseen, niinkuin esim. Cu, Pb, As, Sb, Sn, määräämiseen. Myöskin esim. sinkin etikkahappoliuoksessa olevan sulfiidin määrän voi helposti määrätä, vertaamalla läpinäkyvyyttä valmistettuun vertausliuokseen, johon on pantu sinkkiä. Yleensä voi määrän arvioida yksinkertaisellakin värien vertauksella noin  $\frac{1}{20}$  tarkkuudella ja kasvaa tarkkuus, jos otetaan keskiarvo useammista helposti ja nopeasti tehtävistä värimääräyksistä.

Siirryn kuvaamaan menettelyn käyttöä muutamissa yksityistapauksissa. Helsingin kaupungin laboratoriossa olemme sitä käyttäneet muun muassa kala- y. m. säilykkeisiin liunneen tinaa ja kuparin määräämiseen, sekä erilaisista keittoastioista ruokiin liukenevan metallimäärän selville saamiseen.

Eräistä monta vuotta vanhoista sardiineista, joiden laatikon sisäpinnan tinaus oli suureksi osaksi liunnut pois, otettiin 10 g 300 ccm:in Kjeldahlpulloon. Lisättiin paitsi lasihelmiä vähitellen seosta 20 ccm salpietarihappoa ja 20 ccm rikkihappoa, molemmat väkevöityjä, niinkuin aina tässä, ja kuumennettiin varovasti niin, että palaminen ja typpioksiidin kehittyminen ei ollut liian kiivas. Jonkun ajan kuluttua, kun vaahtoaminen väheni, voitiin kumentaa kovemmin, kunnes liuos alkoi mustua. Vaahdon ylipursuaminen voidaan estää tiputtamalla, bensiiniä pulloon, jolloin vahto heti alenee. Nyt lisättiin tiputussuppilosta salpietarihappoa aina pitäen liuosta mustenemisen rajalla. Kun kaikki oli palanut, kuumennettiin täydellä liekillä, niin että rikkihappo virutti koko pullon ja tarpeen vaatiessa lisättiin vielä varovasti salpietarihappoa, kunnes liuos on väritön tai vähän keltainen typpioksiidista. Jäähdyttyä lisättiin 50 ccm vettä ja keitettiin, kunnes rikkihappohöyryt ilmestyivät. Lisättiin 1 g natriumtiosulfaattia ja keitettiin, kunnes rikki oli hävinnyt myöskin pullon kaulasta. Jäähdyttyä lisätään 50 ccm vettä ja 5 ccm suolahappoa sekä keitetään jäljet rikkidioksiidia pois. Liuos, joka sisältää noin 10 ccm rikkihappoa ja 5 ccm vahvaa suolahappoa täytetään vedellä 100 ccm:ksi. Tästä otetaan korkeintaan 1 mg Sn vastaava määrä, esim. 10 ccm, lisätään 20 ccm alkoholia ja 20 ccm rikkivetyvettä sekä verrataan samoin tehtyyn vertausliuokseen, jossa on suunnilleen sama määrä stannikloriidia. Jos kuitenkin on läsnä esim. lyijyä, on ensin 10 ccm neutralisoitava vahvalla ammoniakilla, käyttäen fenolftaleinia, lisättävä 1 ccm noin 10 n. vasta valmistettua natriumsulfiidia, jolloin tinasulfiidi pysyy liuoksessa ja rauta- sekä lyijysulfiidi saostuvat ja filtrataan pois. Filtraattiin lisätään liuoksen määrä alkoholia ja 10 ccm 2 n. rikkihappoa. Vertaamalla syntyneitä värejä samallaisissa silintereissä, voi kaatamalla vahvemmassi pois mittasilinteriin riittävän määrän saada samanvahvuiset värit ja tina-pitoisuuden siitä laskea. Jos värierotus on liian suuri tehdään uusi vertausliuos, johon nyt lisätään edellisessä arvioitu määrä

tinaa ja kolorimetroidaan sitten tarkemmin. Saatiin esim., että 1 mg Sn sisältävän vertausliuoksen 61 ccm:stä vastasi 53 ccm analysoitavan lioksen väriä. Liuos sisälsi siis  $\frac{53}{61} = 0,87$  mg Sn 10 ccm kohti. 100 ccm alkuperäistä liuosta, joka vastasi 10 g sardiineja sisälsi 8,7 mg Sn. 100 g:ssa sardiineja oli siis 87 mg tinaa.

Että tässä ei haihdu tinaa saatiin selville seuraavista kokeista. 10 g:aan tuoretta tinatonta sardiinia lisättiin 96,0 mg Sn liuoksessa ja poltettiin edellä mainitulla tavalla. Liuokseen, joka sisälsi noin 10 ccm rikkihappoa lisättiin 40 ccm suolahappoa (1:1 laimennettua) ja vähintään 3 g redusoitua rautajauhoa kutakin 50 ccm kohti, suljettiin Kjeldahlpullo Bunsenventtiilillä ja redusoitiin vesihauteella, kunnes kaikki rauta oli liunnut. Jäähdyttyä titrattiin 0,05 n. jodiliuoksella. Kului 32,55 ccm ja paljaassa kokeessa ilman tinaa 0,10 cm. Kulutus oli siis 32,45 ccm 0,05 n. á 2,94 mg, ja saatiin 96,4 mg tinaa käytetyn 96,0 mg asemasta eli 100,4 % Sn.

Samoin kokeiltiin arsenilla ja antimonilla, jotka ovat haihtuvimpia metalleja ja saatiin 99,8 % arsenista ja 99,7 antimonista jälleen. Mitään metallien haihtumista ei tässä siis tarvitse pelätä. Koko analyysi kestää 2—3 tuntia ja on paljo nopeampi kuin muut koettamamme tavat.

Useat tutkitut sardiinit, merkkeja: Pet, Geysir, Nacco, Nobel, Sild y. m. olivat vuosia, toiset ainakin 8 vuotta, maanneet varastossa ja laatikon tinaus oli suureksi osaksi liunnut sisällykseen. Saatiin liunnutta tinaa 50—180 mg 100 grammaa eli laatikkoa kohti. (Niistä oli aiheutunut myrkytyksiä, jotka esiintyivät vatsanväänteinä y. m.)

Yllä mainittua metoodia käytettiin myös metallikattiloista happamiin, sokeroituihin ja suolaisiin liuoksiin liukenevien metallimäärän määräämiseen. Käytettiin 40 % sokeria ja 1 ja 2 % sitruunahappoa sisältäviä liuoksia sekä 5 % suolaliuosta. Keitettiin heikosti 250 g liuosta 2 ja 4 tuntia, annettiin jäähtyä, täytettiin 250 g:ksi ja analysoitiin liuos.

Kirkkaasta, tinaamattomasta kuparikattilasta saatua liuosta otettiin 25 ccm Kjeldahlpulloon, lisättiin 30 ccm vettä, 5 ccm rikkihappoa sekä 2 ccm salpietarihappoa, ja muutamia lasihelmiä kiivaan putkah-telun estämiseksi. Sokeriliuos ei saa olla liiaksi väkevöity sillä sil-

loin se rikkihapon vaikutuksesta heti mustuu ja saostuu, mikä vaikeuttaa polttamista. Keitettiin kunnes liuos alkoi mustua, jolloin jatkettiin edellä mainitulla tavalla polttamista salpietarihapolla j. n. e. Jäähdytynyt liuos laimennettiin 30 ccm:lla vettä ja neutralisoitiin vahvalla ammoniakilla (a ccm), kunnes sitä oli hajusta tuntuva pieni ylijäämä, ja täytettiin 100 ccm:ksi sekä filtrattiin. Tehtiin vertausliuos siten, että edellä käytetty määrä (a ccm) ammoniakilla neutralisoitiin vahvalla 10 normaalilla rikkihapolla, niin että jäi pieni ylijäämä ammoniakilla ja täytettiin 100 ccm:ksi. Neutralisoimispisteen voi helpommin huomata, jos lisää muutaman mg aluminikloriidia liuoksessa, jolloin saoksen syntyminen osottaa neutralisoinnin tapahtuneen. Saadusta 100 ccm:sta neutralisoitua ja filtrattua liuosta otetaan noin 5 mg Cu vastaava määrä, esim. 25 ccm, lisätään 5 ccm väkevöityä ammoniakilla ja kolorimetroidaan vertaamalla samallaiseen vertausliuokseen syntyneen sinisenvärin perusteella lisäämällä kuparisulfaattiliuosta (1 mg pr 1 ccm), kunnes värihavuus on sama. Jos on kolorimetroitava pienempiä määriä aina 1 mg Cu asti, on edullisempi käyttää kaliumferrosyaniidia tai rikkivetyä.

Saadakseni selville haihtuuko mahdollisesti kuparia tässä käsittelyssä, poltin 10 g sokeria, johon oli lisätty 20 ccm kuparisulfaattia (= 20 mg Cu) ja 30 ccm vettä. 25 ccm saadusta 100 ccm:sta neutraalia liuosta antoi ammoniakilla saman värin kuin 4,9 ccm yllä mainittua liuosta, 5 ccm sijasta, eli siis 98 % Cu. 2,5 ccm:iin samaa liuosta lisättiin 2 ccm 2 n. etikkahappoa ja 1 ccm 2 n. natriumasettaattia, täytettiin noin 50 ccm:ksi ja lisättiin 1 ccm 1 n. kaliumferrosyaniidia. Vertailtaessa siten syntyneitä punertavaa väriä samallaiseen vertausliuokseen, saatiin  $\frac{46 \text{ ccm}}{58 \text{ ccm}} \cdot 0,6 \text{ mg} = 0,48 \text{ mg Cu}$  0,5 sijasta eli 96 % Cu.

2,5 ccm:iin liuosta lisättiin 25 ccm vettä, 5 ccm 2 n. suolahappoa, 25 ccm alkoholia ja  $\frac{1}{2}$  ccm 10 n. natriumsulfiidiliuosta. Täten saatiin kolorimetrisesti 0,47 mg Cu 0,5 sijasta eli 94 % Cu.

Muutamissa analyyseissä saatiin jopa vain 88 % kuparista. Voi olla mahdollista, että vähän kuparia on haihtunut liian kiivaan polttamisen ja kaasunkehityksen mukana.

Vielä on selitettävä alkoholin merkitys kolorimetroitaessa rikkivedyllä. Melkein kaikissa tällaisissa liuoksissa erottuu rikkivedystä ja natriumsulfiidistä, varsinkin jos se on vanhaa, rikkiä maito-

maisena, mikä tietysti väärentää tulosta. Kokeilin monilla aineilla saadakseni sen estetyksi, ja huomasin, että noin 30—50 %:in alkoholilisiä pitää liuoksen rikistä vapaana pitkät ajat liuottamalla rikkijäljet.

Edellä kuvatulla tavalla analysoitiin myös nikkelikattilasta liuonnut nikkeli, samoin tinatusta kattilasta liuonnut tina. Myöskin rauta voidaan kolorimetroida, ellei sitä ole kovin paljon. Messingistä liukeni vähän sekä kuparia että sinkkiä, joten se vaatii vähän eriävän menetelytavan.

25 ccm:sta alkuperäistä sokeriliuosta saatiin polttamisen jälkeen 100 ccm ammoniakilla neutralisoitua filtraattia. Tätä otettiin 25 ccm, lisättiin 3 ccm 2 n. suolahappoa, 25 ccm alkoholia ja 0,5 ccm 10 n. natriumsulfiidia, sekä kolorimetroitiin kupari. Liuoksesta filtrattiin pois CuS ja pestiin muutamilla ccm vettä. Samoin filtrattuun vertausliuokseen lisättiin 0,5 ccm 0,1 % sinkkiliuosta. Molempiin lisättiin 5 ccm 2 n. natriumasettaattia, jolloin ZnS saostui. Vertaamalla toisiinsa läpiväkyvyyttä voitiin sinkkiliuoksen määrä arvioida.

Että tällä tavalla voi riittävällä tarkkuudella määrätä sinkin osottaa seuraava koe. 20 ccm:iin liuosta, jossa oli 1 mg sinkkiä lisättiin 10 ccm 2 n. etikkahappoa ja 20 ccm alkoholia sekä 0,5 ccm 10 n. natriumsulfiidiliuosta. Kun läpiväkyvyyttä verrattiin samallaiseen liuokseen, johon oli pantu 2,0 mg Zn, huomattiin, että jälkimäisen liuoksen 50 ccm:sta tarvittiin keskimäärin 26 ccm samaa läpiväkyvyyttä vastaamaan. Saatiin siis  $\frac{26}{50} \cdot 2 = 1,04 \text{ mg Zn}$  1,0 mg:n sijasta.

Tällaisissa tapauksissa lienee parempi käyttää vahvaa mieluummin vasta valmistettu natriumsulfiidia, sillä laimea oksidoituu pikemmin ja sulfiittipitoisuutensa tähden erottaa hapolla paljon rikkiä.

Aluminikattilasta liuonneen aluminin määrän voi myös määrätä samoin hyvin laimeassa liuoksessa ammoniakilla saadun saoksen läpiväkyvyydestä, tai punnitsemalla, suuremman saoksen.

Eri astioista liuonneet metallimäärät laskettiin seuraavalla tavalla käytäntöä paremmin vastaaviksi luvuiksi. Kokeiltaessa huomattiin, että 250 g 1 % sitruunahappoa sisältävää 40 % sokeriliuosta liuotti esim. kuparia 2 tunnin keittämisellä 25 mg ja 40 % sokeria sisältävä ja 1,28 % happoa (laskettu sitruunahappona) sisältävä

punainen-viinimarjahillo liuotti melkein saman määrän, nimittäin 20 mg Cu. Käytettiin sentähden kokeisiin edellistä liuosta sekä myös 2 % happoa sisältävää ja 2 ja 4 tunnin keittoaikaa. Keskimäärin liukeni noin 3 tunnin keittämisellä 250 g:aan 101 mg Cu. Nesteen peitossa olevan kattilapinnan mitattiin olevan 3,9 neliödesimetriä ja koko noin 4 litran kattilan sisäpinnan 10 ndm. Neliödesimetriä kohti liukeni siis 25,9 mg ja koko kattilan pintaalaa 10 ndm kohti, jos se oli täynnä hilloa, siis 259 mg. Kun kattilaan silloin mahtuisi 4 kg hilloa, liukenisi siitä 1 kg kohti 65 mg Cu. Näin laskien saatiin seuraavat keskimäärät:

*Liukenee yhteen kilogrammaan:*

	marjahilloa	5 % suolaliöntä
Rautapadasta . . . . .	1400 mg	104 mg rautaa
Tinaamattomasta kuparikattilasta	65 "	70 " kuparia
Tinatusta . . . . .	27 "	7 " tinaa
Nikkelikattilasta . . . . .	76 "	4 " nikkeliä
Aluminikattilasta . . . . .	120 "	9 " alumiinia
Messinkikattilasta . . . . .	0,5 "	1,2 " kuparia
" . . . . .	2,1 "	2,0 " sinkkiä
Emaljikkattilasta . . . . .	6000 "	— " suoloja

Käy selville, että yleensä voi suolaisten ruokien valmistukseen käyttää kaikellaisia astioita paitsi tinaamatonta kuparikattilaa. Happamien ruokien ja hillojen valmistamiseen ei ole hyvä käyttää sitä eikä nikkeli-, alumini- ja rautakattilaa. Kirkaaksi kiillotettu messinki osottaa aivan erikoista vastustuskykyä, siitä kun liukenee vain jälkiä erilaisiin ruokiin ja on se terveydellisessä suhteessa moitteeton.

Nämä analyysit on yllä olevan menettelytavan mukaan tehnyt pääasiassa assistentti maisteri O. Sumelius. Tehtäessä vertailevia kokeita ruokiin lisätyillä määrätyillä metallimäärillä, olemme saaneet määrätyksi metallien määrän yleensä  $\frac{1}{10}$  ja  $\frac{1}{20}$  osan tarkkuudella, mikä vastaa muutamia sadasosa milligrammoja metallia.

Helsingissä 26 p. tammik. 1923.

## Föreningen för Kemisk Industri.

Vid Föreningens för Kemisk Industri årsmöte den 17 maj 1922 upplästes årsberättelsen samt godkändes särskilda av styrelsen efter det konstituerande mötet vidtagna åtgärder bl. a. den för åvägabringandet av en statistik över sådana till landet importerade varor som beröra den kemiska industrin. Utredningen skulle anskaffas av Importindustriernas Centralförbund och ställas till föreningsmedlemmarnas disposition. — I fråga om tullrestitutio refererades till den behandling ärendet undergått i nämnda Centralförbund, vilken resulterat i uppgörandet av ett lagförslag. Föreningen godkände jämväl ett inom arbetsutskottet väckt förslag om utgivandet av en särskild varuanvisning för förtullningen även beträffande den kemiska industrins alster. Detta initiativ är utan tvivel av stor betydelse för denna industri, emedan sålunda möjlighet ernås att förebygga det godtycke och den inkonsekvens som ofta iakttagits vid förtullning av kemiska produkter.

Årsavgiften fastställdes till 10 mk per varje vid fabriken anställd arbetare (förutom inskrivningsavgiften, Fmk 200, en gång för alla). Medlemmarna uppmanades att årligen insända statistiska uppgifter om sina industriella inrättningar, enligt Centralförbundets cirkulär. Även kvartalsuppgifterna böra medlemmarna beakta på det att Centralförbundet skall kunna, då så är nödigt, giva myndigheter o. a. sakliga uppgifter om den kemiska industrins produktionsförhållanden o. dyl.

Till styrelsemedlemmar för det följande verksamhetsåret valdes: dr G. J. Östling (ordf.), ing. O. Segercrantz (v. ordf.), direktör H. Th. Bengelsdorff, dr L. Forsén, dr A. Homén samt dr B. Palmberg. Dessutom, beslöts att ombudsmannabefattningen fortfarande interimistiskt skulle handhas av direktören för Importindustriernas Centralförbund, V. M. J. Viljanen. I Centralförbundets styrelse representeras föreningen av sin ordförande, dr Östling. —

Föreningens styrelse har sedermera handlagt frågan om den

kommande, definitiva tulltaxan, som uppgjorts med allsidigt beaktande av olika kemiska industrigrenars intressen. Såsom grundsats har följts att råämnen främst borde vara tullfria så vitt statens finanser ansågs tillåta det. Halvfabrikat borde i allmänhet hava lägre tullbeskattning än färdiga alster; för det fall att förädling i landet förekom ansågs tillräckligt tullskydd böra tilldelas. Slutligen uppdelades ett stort antal tidigare tullpositioner i nya sådana så att totala antalet positioner betydligt ökades, detta för att möjliggöra ett bättre utnyttjande av tulltaxan vid uppgörandet av handelsfördrag. — Då dessa frågor voro av särskild vikt sammankallades föreningens medlemmar till möte den 9 jan. 1923, varvid en ytterligare granskning av förslaget ägde rum. Det definitiva förslaget till tulltaxa torde vara färdigt att inlämnas till Handels- och industriministeriet i början av mars månad. —

Föreningen för Kemisk Industri har kunnat glädja sig åt en allt större anslutning — numera hava de flesta av landets mera betydande fabriker på detta område inträtt såsom medlemmar. Det vore i hög grad önskvärt att även de återstående kemiska industrierna i landet skulle ansluta sig till föreningen; årsavgiften är obetydlig och de fördelar som kunna vinnas äro stora och vittbärande.

*B. N—gh.*

## Stadgar

för

### Föreningen för kemisk industri.

*(Kemian Teollisuuden Yhdistys.)*

#### 1 §.

Föreningen för kemisk industri har till ändamål att tillvarata kemiska industrins gemensamma intressen i vad de icke beröra förhållandet mellan arbetsgivare och arbetare.

Utan att på något sätt begränsa området för sin verksamhet skall föreningen bland annat:

- a) tillvarata den kemiska industrins intressen i handels- och industripolitiskt avseende,
- b) tillhandagå myndigheter med utlåtanden i frågor angående den kemiska industrin i landet,
- c) stå sina medlemmar till tjänst i frågor beträffande myndigheter o. s. v.
- d) befordra upptagandet av nya tillverkningar inom kemiska industrin i landet,
- e) söka åstadkomma sunda former för affärsuppgörelser, exempelvis genom bestämmandet av leveransvillkor och villkor för kreditgivning, samt
- f) söka åstadkomma åtgärder i syfte att undvika en osund och ruinerande konkurrens.

#### 2 §.

Till medlemmar av föreningen kan av styrelsen antagas enskild person, handelsbolag eller aktiebolag som idkar verksamhet i kemisk industri.

Utträde ur föreningen kan ske omedelbart efter hos styrelsen gjord skriftlig anmälan. Avgående medlem erlägger full årsavgift för det år, under vilket avgången sker. Avgången medlem kan i föreningen återinträda på villkor, som styrelsen fastställer.

#### 3 §.

Medlem erlägger en inträdesavgift till föreningen av 200: — mark samt därjämte för varje i kemiska industrin anställd arbetare en årsavgift, som bestämmes å ordinarie stämma. Uppgift om sitt medeltal av arbetare under nästföljande år skall medlem årligen före januari månads utgång skriftligen meddela enligt av styrelsen fastställt formulär.

4 §.

Föreningens angelägenheter handhas av en styrelse bestående av sju ledamöter. Styrelsen, representerande såvitt möjligt olika grenar av den kemiska industrin, har sitt säte i Helsingfors.

5 §.

Styrelsen utser inom sig ordförande och viceordförande.

Styrelsen sammanträder på de tider, ordföranden anser nödigt, eller då minst 2 styrelseledamöter det påyrka, dock minst 2 gånger årligen, nämligen i mars och december månader.

6 §.

Styrelsen skall befordra föreningens ändamål, pröva förslag, som i sådant avseende framställas, samt förvalta föreningens medel.

Styrelsen har att till ordinarie stämma avgiva berättelse över sin förvaltning samt över föreningens verksamhet. För besluts fattande måste minst fyra ledamöter deltaga i beslutet. Frågor avgöras med enkel röstövertikt, och gäller vid lika röstetal den mening, som biträdades av ordföranden.

7 §.

För det närmaste handhavandet av föreningens förvaltning anställer styrelsen en ombudsman och bestämmer hans arvode.

8 §.

Handlingar, som föreningen utfärdar, skola undertecknas med föreningens fastställda benämning samt underskrivas av styrelsens ordförande eller av ombudsmannen eller de personer, som styrelsen därtill befullmäktigat.

9 §.

Föreningens räkenskaper avslutas för kalenderår.

För granskning av räkenskaperna utses å ordinarie stämma två revisorer och deras suppleanter.

Föreningens räkenskaper och styrelsens årsberättelse skola överlämnas till revisorerna före den 1 april.

Revisorerna skola före den 15 april till styrelsen avlämna till ordinarie stämman ställd berättelse.

10 §.

Föreningens medlemmar sammanträda till ordinarie stämma under senare hälften av april månad varje år. Kallelse till stämman skall i rekommenderat brev tillsändas föreningens medlemmar minst 14 dagar i förväg. Möte kan ock telegrafiskt sammankallas genom telegram 3 dagar före mötet.

Då styrelsen anser nödigt, eller då begäran därom skriftligen framställes av minst 5 föreningsmedlemmar, må även extra stämma genom

kallelse på förenämnt sätt av styrelsen utlysas. Anledningen bör därvid särskilt uppgivas, och må icke andra frågor än i kallelsen angivna vid sådan stämma till avgörande upptagas.

11 §.

Vid ordinarie stämma bör förekomma:

- a. Val av ordförande vid stämman,
- b. Styrelsens årsberättelse,
- c. Revisorernas berättelse,
- d. Fråga om ansvarsfrihet för styrelsen,
- e. Bestämmande av årsavgiften,
- f. Val av styrelseledamöter för tiden till nästa ordinarie stämma samt av revisorer och revisorsuppleanter,
- g. Styrelsens och föreningsmedlemmars förslag,
- h. Val av två justeringsmän för stämmans protokoll.

12 §.

Stämman fattar sina beslut medelst enkel röstpluralitet. Varje representant kan representera endast en annan fabrik med fullmakt. Val av ordförande vid stämman sker efter huvudtalet. Votering sker med slutna sedlar, då yrkande därom framställes.

13 §.

Enskilda medlemmars förslag skola, för att företagas till behandling å stämma, skriftligen senast tio dagar före stämman inlämnas till styrelsen.

Avser dylikt ändring av dessa stadgar, bör det till styrelsen avlämnas senast en månad före stämman och åtföljas av styrelsens yttrande. För antagandet av dylik ändring erfordras majoritet för förslaget å två på varandra följande stämmor med minst en månads mellantid och bör åtminstone den ena av stämmorna vara ordinarie stämma.

14 §.

För beslut om föreningens upplösning erfordras  $\frac{2}{3}$  majoritet å två på varandra följande stämmor med minst en månads mellantid och bör åtminstone den ena av stämmorna vara ordinarie stämma. Då beslut fattas om föreningens upplösning, skall jämväl beslutas om, huru föreningens tillhörigheter skola till gynnandet av landets kemiska industri användas.

15 §.

Vid stämma föres protokoll av den ordföranden därtill förordnar.

## Litteratur.

**Hjelt—Aschan:** *Lärobok i Organisk kemi.* Fjärde omarbetade upplagan utgiven av O. Aschan. IV + 635 s. H:fors, Holger Schildts förlag. — Det torde icke vara nödigt att här närmare utveckla innehållet i denna sedan länge kända och även i Sverige uppskattade lärobok. Må vi blott anteckna att vid omarbetningen kemins senaste vinningar på området vunnit beaktande samt att vidtagna förändringar i den typografiska utstyrelsen icke blott avsevärt minskat verkets omfång utan även underlätta överblicken över den organiska kemins talrika ämnesgrupper.

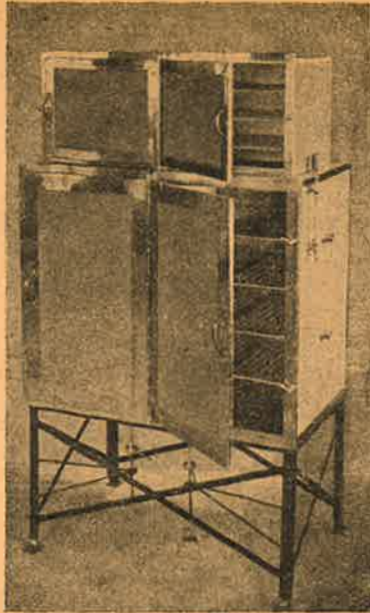
**J. A. af Hällström:** Kort sammanfattning av en *Skolkurs i kemi. I. Oorganisk kemi.* 40 s. Förf:s eget förlag, H:fors, Lilla Robertsg. 5, lok. 18.

## Notiser.

**Statens svavelsyre- och superfosfatfabriker,** den förra som känt belägen i Villmanstrand, den senare i Kotka, hava under år 1922 färdigbyggts för en totalsumma av 43 milj. mark och börjat med sin verksamhet. Svavelsyran, framställd enligt kontaktförfarandet ur inhemska kis, är av ren och god kvalitet och finnes sedan kortare tid i handeln. Jämväl inhemskt superfosfat med enligt uppgift 18 % löslig förforsyra har i dessa dagar utgått i handeln. Maximiproduktionen beräknas till 9 000 ton per år svavelsyra samt, tillsvidare, c:a 18 000 ton per år superfosfat. Då Finska Kemistsamfundet, tack vare vänligt tillmötesgående från fabrikernas sida planerat en exkursion till dessa industriella inrättningar, komma närmare uppgifter om metoder och produktion senare att lämnas.

**Statens krutfabrik.** Sedan en del underhandlingar med privata firmor strandat kommer den projekterade krutfabriken jämlikt statsrådets beslut att byggas och drivas av staten. Redan tidigare hade en del av de erforderliga medlen, eller c:a 11 milj. mark, beviljats av riksdagen. — Fabriken förlägges enligt uppgifter i tidningspressen till trakten av Jyväskylä, där ett utmärkt vatten från Siikajärvi i stora mängder står till buds, som känt ett för tvättningsprocessen mycket viktigt villkor. Kraft erhålles från statens andel i det närbelägna Kuhakoski, som tidigare utbyggts av A.-B. Serlachius, Mänttä.

**Laboratorieapparater** av metall, s. s. termostater, sterilisatorer, torkskåp och vattenbad, förfärdigar A. A. Nymans Mekaniska verkstad, Konstantinsg. 12, H:fors, i durabelt arbete, vilket jämväl redaktionen är i tillfälle att bekräfta. Det är värt all uppmärksamhet att denna specialindustri upptagits i landet, så mycket mera som de nuvarande förhållandena yttermera försvärat möjligheterna för prompt leverans från Tyskland.



# A. A. Nymans Mekaniska Verkstad

Helsingfors, Konstantinsgatan 12

Kontor: Fredsg. 5

Telefon 9 18

## SPECIALITET:

*Alla slags*

## **LABORATORIEAPPARATER**

*av metall*

*Torkskåp*

*Termostater*

*Autoklaver*

*Vattenbad*

*Sterilisatorer*

*Rutners vattenprovtagningsapparater*

*Bottenprovtagningsapparater o. a.*