

XXXII årg.

N:o 2 & 3

XXXII vuosik.

1923

**FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN**

**SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA**

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets och Kemiska Sällskapets i Åbo möten. — Teoretiska och metodiska synpunkter inom hartssyregruppen. — En automatisk lagringsapparat för provning av rostskyddsmedel. — Bidrag till kännedomen av strukturen hos några cyklopenten-bicyklopentanderivat. — Kemistsamfundets exkursion till Kotka och Villmanstrand.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran ja Turun Kemistiseuran kokoukset. — Teoretisia ja metodisia näkökohtia hartsihapporyhmässä. — Itsetoimiva säilytyslaitte ruosteen estämisaiteitten koe-tusta varten. — Lisää eräiden syklo-penteni-bisyklopentani johdannaisten rakenteiden tuntemiseksi. — Kemistiseuran retkeily Kotkaan ja Lappeenrantaan.

HELSINGFORS — HELSINKI
FINLAND — SUOMI

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XXXII årg.

1923 * N:o 2 & 3

XXXII vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets och Kemiska Sällskapet i Åbo möten. — Teoretiska och metodiska synpunkter inom hartssyregruppen. — En automatisk lagringsapparat för provning av rostskyddsmedel. — Bidrag till kännedomen av strukturen hos några cyklopenten-bicyklopentanderivat. — Kemistsamfundets exkursion till Kotka och Villmanstrand.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran ja Turun Kemistiseuran kokoukset. — Teoretisia ja metodisia näkökohtia hartsihapporyhmässä. — Itsetoimiva säilytyslaitte ruosteen estämisaikoinen koetusta varten. — Lisää eräiden syklopen-teni-bisyklopentani johdannaisten rakenteiden tuntemiseksi. — Kemistiseuran retkeily Kotkaan ja Lappeenrantaan.

Finska kemistsamfundet — Suomen kemistiseura.

Möte. — Kokous.

14. III. 1923.

§ 1. Ordföranden hälsade uti ett andragande välkommen Samfundets utländske gäst för kvällen professorn vid Stockholms högskola *Hans von Euler*, vari han betonade vikten av samarbete olika länder emellan och främst betydelsen av ett närmare samgående mellan nordens forskare och forskarinstitutioner.

§ 2. Föredrag av Prof. v. Euler om

Nya problem inom reaktionsläran.

I.

Efter en kort översikt över föregående teorier för *adsorbition* särskilt Freundlichs arbeten framhöll föredr. de framsteg, som vunnits, sedan man tagit den adsorberande substansens ytskikt från atomteoretisk synpunkt som utgångspunkt för den kvantitativa behandlingen.

Föredr. påminde om Langmuirs grundläggande försök, vid vilka just ett enda skikt atomer av en gas (beräknade efter nuvarande föreställning om molekylers dimensioner) adsorberades på en fast yta. Även Paneths undersökningar visade, att den adsorberade massan

nära sammanfaller med det antal molekyler, som man kan anse ligga inom den fasta ytans översta molekylskikt, och försök, som föredr. gjort tillsammans med Rudberg¹⁾ visade, att silverioner adsorberas på en silver- eller guldyta till en mängd, som överstiger antalet metallatomer i översta skiktet med omkring 50 %. I andra fall träder en sådan relation mellan adsorberad mängd och antal molekyler i det adsorberande skiktet ej fram, och den adsorberade mängden är större än antalet molekyler i sorptionsmedlets översta molekylskikt: Som VI. Moràvek²⁾ visat i föredr:s laboratorium diffunderar i dylika fall en del av den adsorberade substansen genom adsorptionsmedlets översta skikt och tränger in i dess inre.

II.

Därefter övergick föredr. till *teorien för katalysen* i homogena system och började med en kort historisk översikt. Ostwald hade 1884 funnit ett samband mellan syrors och basers ledningsförmåga och katalyserande verkningsförmåga. Denna empiriska relation erhöll sin förklaring genom dissociationsteorien, enligt vilken syrors och basers katalyserande verkningsförmåga på typiska organiska hydrolyser, som t. ex. esterhydrolys är proportionell med koncentrationen av fria väte- och hydroxylioner. Denna grundläggande sats formulerades av den Ostwald'ska skolan med en okritisk förkortning sålunda, att väteionerna och hydroxylionerna påskynda en kemisk reaktion proportionellt med sin koncentration. Till följd av denna icke exakta formulering uppstod sedan föreställningen, att väte- och hydroxylioner vid katalysen utöva en slags kontaktverkan ungefär på samma sätt som man föreställde sig verkan av platinaytor vid t. ex. sönderdelningen av vätesuperoxid.

Under antagandet, att varje katalysator ingår en förening med substratet, har föredraganden försökt att införa en ny matematisk behandling av katalyser. Vid detta försök har föredr. utgått därifrån, att ioner i allmänhet äga en reaktionsförmåga, som i hög grad överträffar den för oladdade molekyler. Efter en definition av begreppet „reaktionsförmedlande ioner“ preciserade föredr. den katalytiska forskningens närmaste mål därhän, att uppsöka reaktioner, vilka å ena sidan förlöpa med experimentellt mätbar hastighet och å andra sidan förmedlas av ioner, vars koncentration ännu kan bestämmas med nu till buds stående medel. Genom studiet av ett antal dylika reaktioner erhöles förhållandet mellan hastighetskonstanten k och koncentrationen för den reagerande ionarten r_i , således

$$\frac{k}{r_i} = r_q,$$

¹⁾ Zschr f. Physik. 13, 275; 1923.

²⁾ Moràvek, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 8; 1923.

varierande kring värdet 3×10^3 . Storheten r_q har betydelsen av reaktionskonstanten för de reaktionsförmedlande ionerna själva. Den för halva omsättningen erforderliga tiden skulle således enligt ekvationen

$$3 \times 10^3 = \frac{1}{t} \ln 2$$

vara omkring 0,006 sek. För den rena ionreaktionen skattas emellertid r_q ännu högre, omkring 10^5 och reaktionstiden blir motsvarande mindre. Föredr. har lyckats beräkna temperaturkoefficienten för en katalytisk reaktion, nämligen glykosens mutarotation och reaktionskomponenternas dissociationskonstanter (denna beräkning blev sedermera publicerad i Zeitschr. f. Physik 16, 54, 1923).

Till sist påpekade föredr., huru den refererade teoretiska behandlingen av katalytiska reaktioner tillåter användningen av *kvantteorien* på reaktionskinetiska problem (Euler, Myrbäck, Rudberg, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 8, Nr. 28; 1923).

I anledning av föredraget yttrade sig förutom föredragaren professorerna Öholm och Aschan. Prof. Öholm tackade föredr. för hans beredvillighet att ge del av sina personliga forskningsresultat; framhöll betr. föredraget att det är första gången man vid adsorptionsförsök kunnat fastställa den adsorberande ytans storlek. Föredragaren betonade betr. i föredraget omnämnda adsorptionsfenomen, som grundprincip, att man här städse har att göra med rent kemiska fenomen. Prof. Aschan betonade den oerhörda betydelsen, de katalytiska processerna erhållit för att få till stånd kemiska reaktioner, speciellt även inom tekniken.

§ 3. Prof. G. v. Wendt föredrog om

Näringsvärdeteoretiska beräkningar med särskild tillämpning på rörsockrets omvandling till fett.

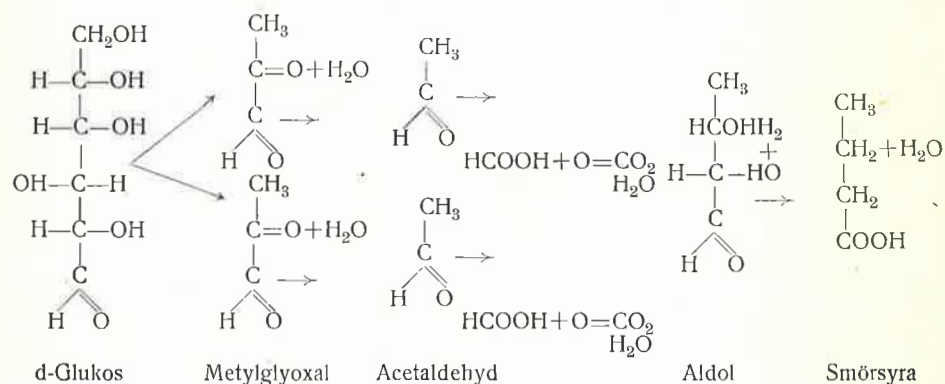
Omfattande försöksserier hava ådagalagt, att stärkelse och rörsocker ej äro likvärda vid gödning av djur. Kellers kända försök med gödoxar gävo till resultat:

1 kg stärkelse	248 g fett
1 „ rörsocker	188 g fett, eller rörsockret sålunda

76 % av stärkelsen.

Man har sökt återföra denna skillnad på jäsningsförhållanden i idisslarens digestionsapparat, och sålunda sett orsaken i en mera omfattande jäkning av rörsocker än av stärkelse, men att så ej kan vara fallet framgår redan av den omständigheten, att ett konstant förhållande ej kunde uppkomma, om en tillfällig faktor sådan som jäsningsen i digestionsapparaten hos idisslarna vore av avgörande betydelse för de relativa värdenas uppkomst.

Under sådana förhållanden måste orsaken sökas i att beståndsdelarna i dessa tvänne näringsämnen, stärkelse och rörsocker, möjligen hava en olika betydelse i den del av omsättningsförhållandena i kroppen, vilka sammanhånga med fettansättningen — gödningen. Stärkelsen består av druvsockermolekyler och dess energi upptages till största delen just i druvsocker, som i digestionsapparaten uppkommit vid stärkelsens enzymhydrolysis. Rörsockrets molekyl är ju uppbyggd av lika delar frukt- och druvsocker. Förefinnes sålunda en skillnad i gödverkan med avseende å dessa två ämnen, måste denna skillnad tillskrivas fruktsockret, då ju identitet i övrigt föreligger. Fettsyntesen av druvsocker sker sannolikt enligt följande av Graham Lusk uppgjorda skema:



Processen börjar med en hydrolysis, som leder till acetaldehyd samt därpå en aldolbildning och en omlagring i smörtsyra under avgivande av vatten. Det hydrolytiska angreppet på druvsockermolekylen sker i mitten av kolkedjan och varje druvsockermolekyl ger upphov åt två molekyler acetaldehyd. Förhåller sig fruktsockret annorlunda i dessa omsättningsprocesser, kan denna olikhet ej bero på någonting annat än att det hydrolytiska angreppet träffar fruktosmolekylen på en annan punkt än glukosmolekylen. Sannolikheten härför framgår redan av dessa två sockerarters rätt olika förhållande vid hydrolysis med koncentrerade syror. Föreligger en dylik olikhet, kan fruktosen icke såsom glukosen giva upphov åt två molekyler acetaldehyd utan på sin höjd åt en. För aldolbildning och smörtsyresyntes behöves i detta fall tvänne molekyler fruktos. Kroppens möjlighet att framställa fett av fruktos borde sålunda vara jämt hälften så stor som motsvarande möjlighet med glukos. Då rörsockret består av lika delar fruktos och glukos, bör rörsockrets förmåga att alstra fett vara = 75 % av stärkelsens, förutsatt att just angreppspunkten för hydrolysen är en annan då det gäller fruktos- än då det gäller glukosmolekylen. Vid fettsyntes av fruktos bör sålunda avfallsvärmen vara dubbelt större än vid fettsyntes av glukos. I djurorganismen kan denna avfallsvärme

åtminstone till en del komma till användning. Ju större djuret emellertid är desto mindre sannolikhet hava vi för att värmen icke utgör en ren lyxproduktion — värmebehovet är nämligen beroende av kroppsytans relativa storlek och ju större djuret är desto mindre är dess kroppsytan relativt taget. På ett stort djur bör alltså rörsockret giva ett fettutbyte, som endast obetydligt får överstiga det teoretiska värdet 75 %, under det att vi på ett mindre djur kunna hava ett flere procent högre tal, beroende på den kvantitet näring, som skyddats för förbränning i vämeproduktionssyfte och sålunda kunnat användas för fettsyntes tack vare fruktosavfallsvärmens användning i organismen.

Såsom redan anförts förhöll sig socker och stärkelse med avseende å gödverkan hos gödoxar så

att 1 000 g stärkelse gav 248 g fett och
 " " rörsocker gav 188 " " eller 76 %.

Hos det betydligt mindre djuret svin giva i anslutning till en fullständigare smältning

1 000 g stärkelse 355 g fett samt
 " " rörsocker 281 " " eller 79 %.

Vi finna också här ett tal, som står det teoretiska 75 % nära och därtill visar oss förhållandet mellan procentalen hos gödoxen och hos gödsvinet att det mindre djuret såsom teoretiskt borde vara fallet i något högre grad kunnat tillgodogöra sig den större avfallsvärmen av fruktosen. Hela bevisförningen stödes ytterligare av att de ansatta fettmängderna hos djuren äro så olika, beroende på de större resorptionsförlusterna hos idisslaren — ett förhållande, vilket dock ej påverkat relationstalen och sålunda ytterligare bekräftar vårt antagande.

Föredraget belystes av en av föredr. förfärdigad kinematograffilm, bestående av 3 000 bilder, uti vilken den kemiska mekanismen vid rörsockrets omvandling till fett på ett åskådligt sätt framfördes. I anledning av föredraget yttrade sig föredr. prof. v. Euler, prof. Aschan.

§ 4. Vid mötet närvaro 52 medl. Efter mötet samlades samfundets medlemmar till samkväm, till vilket sällskapet hedersgäst prof. v. Euler inbjudits. Tal till hedersgästen hölls av prof. O. Aschan.

Möte. — Kokous.

II. IV. 1923.

§ 1. Till ny medlem invaldes fil. kand. Vidar Calonius, förelägen av prof. O. Aschan och dr B. Nybergh.

§ 2. Samfundet utsåg till sin representant uti kommittén för de periodiska forskarmötena, med mandat från första nästinstundande maj, sin tidigare representant prof. O. Aschan.

§ 3. Prof. O. Aschan höll ett föredrag med titeln Teoretiska och metodiska synpunkter inom hartssyreserien. Föredraget ingår i sin helhet i meddelandena. I anledning av föredraget uppstod en kort diskussion mellan föredr., dr Virtanen och ing. Pyhälä. Den förre yttrade att aldolkondensation bevisligen förekommer uti naturprocesserna. Föredr. nämnde i anledning av ett yttrande av ing. Pyhälä rörande den flytande sulfathartsens sammansättning, att nativa hartssyror naturligen ej kunna ingå i dessa, utan böra desamma isoleras ur färsk kåda.

§ 4. Dr B. Nybergh beskrev en av honom konstruerad lagringsapparat för provning av rostskyddsmedel. (Ingår i meddelandena.) I anledn. av meddelandet yttrade sig ing. Pyhälä, dr Östling.

§ 5. Dr J. Östling meddelade om en för vårt land ny industri, nämligen flytande luft och flytande syre, som framställes av Finska aktiebolaget Gasaccumulator härstädes. Syret har användning för metallsvetsning med acetylen, är synnerligen rent och jämväl användbart för laboratorieändamål. Transporteras bekvämast uti Devar-kärl d. v. s. termosflaskor. Ut i diskussionen betonade prof. O. Aschan vikten av tillgång på kolsyre- och vätefritt syre för laboratorieändamål, som hittills ej erhållits inom landet. Prof. Öholm framhöll, att tillgång till flytande syre möjliggör billig tillverkning av flytande väte, när den härför nödvändiga apparaturen är synnerligen prisbillig.

§ 6. Professor O. Aschan höll ett andragande rörande det kommande nordiska naturforskarmötet i Göteborg 9—15 juli samt det därmed förenade nordiska kemistmötet. Framhöll betydelsen av sammanhållning nordens kemister emellan samt nödvändigheten av ett möjligast talrikt deltagande från vårt lands sida. På förslag av tal. gav Samfundet i uppdrag åt styrelsen att utarbeta en cirkulärskrivelse, vilken sedermera tillställdes Samfundets medlemmar.

§ 7. Rörande det kommande maj-mötet beslöts att den i samband med detta möte sedvanliga exkursionen skulle omfatta en resa till Kotka och Villmanstrand för att bese därstädesvarande kemiska industrier. Val av färdledare och övriga arrangemang hänskötes till styrelsen, som tillställde Samfundets medlemmar tryckt reseprogram.

§ 8. Ut i mötet deltog 24 av Samfundets medlemmar.

Kemiska Sällskapet i Åbo.

Protokoll, fört vid Kemiska Sällskapet i Åbo möte den 19 april 1923 under ordförandeskap av professor Hägglund och i närvaro av 17 medlemmar.

§ 1. Protokollet från Sällskapet möte den 12 mars justerades.

§ 2. Mag. F. W. Klingstedt höll ett föredrag om *organiska föreningarnas absorption av ultraviolett ljus*. Det med skioptikbilder belysta föredraget behandlade ingående absorptionen av olika aromatiska föreningar och framträder hos de enklaste dylika en tydlig regelbundenhet, i det att orto- och meta-föreningarna visa ett färre antal absorptionsband och en svagare absorption än para-föreningarna, för vilka sistnämnda dessutom en förskjutning av absorptionsmaximum i riktning mot det synliga spektrum förekommer. Vid något mera komplicerade föreningar gälla dock ej längre dessa regler, varav man kan draga slutsatsen att de substituerande grupperna utöva en betydlig inverkan på absorptionen. Föredragaren hade även undersökt absorptionspektrum för kinon och funnit en avsevärd likhet med spektrum för olika aromatiska para-föreningar, men då liknande spektrum även iaktogs hos vanlig glyoxal, saknas åtminstone tillsvidare möjlighet att på denna väg draga några säkra slutsatser angående kinonets konstitution.

Prof. Hägglund framförde Sällskapet tack för det intressanta föredraget, varefter en diskussion utspann sig mellan föredragaren, prof. Schmidt och dr Forsén, varunder den sistnämnda i anslutning till föredraget framkastade till diskussion en ny rymdformel för bensol, varvid de sex kolatomerna skulle befinna sig i hörnpunkterna av en reguljär oktaeder.

In fidem:

Walter Qvist.

Teoretiska och metodiska synpunkter inom hartssyregruppen.

Föredrag vid Kemistsamfundets möte den 11 april 1923.

Av *Ossian Aschan*.

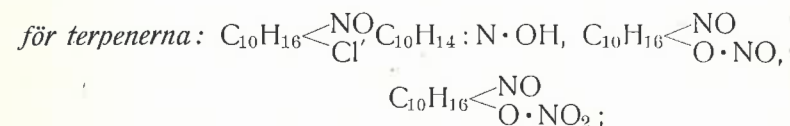
1. Inledning.

Systematiseringen av den organiska kemins ofantliga område och dess lärobyggnad är i vår tid så fullständig och exakt, att denna del av vår vetenskap endast inom matematiken har en jämbördig medtävlare. Ännu för ungefär ett tre kvarts sekel voro de organiska föreningarna uppdelade i en mängd större grupper med mycket vaga kännemärken, såsom materialets elementära sammansättning, ett likadant förekomststätt i naturen, smak och lukt eller annan fysiologisk inverkan; härvid spelade t. o. m. konsistens och färg en viss roll. I den mån läroområdet därefter blev närmare undersökt och de olika gruppernas material till sin inre byggnad bekant, beskattades de tidigare och ännu i dag utom systemet stående naturliga grupperna, såsom glykosider, alkaloider, gallämnen etc., på en stor del av sitt material, som därefter på tillhörande ställen infogades i lärobyggnadens enkla och översiktliga system.

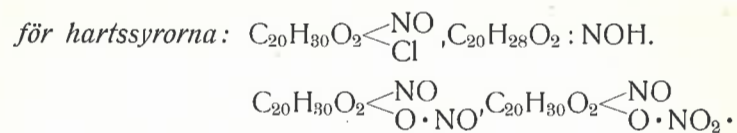
Hittills hava bl. a. de av alla *Pinus*-arter alstrade *hartssyrorna*, trots sin allmänna utbredning i naturen och sin stora praktiska betydelse, även i de utförligare moderna läroböckerna intagit den undanskymda plats, som tillkommit de föga kända grupperna av föreningar. Och detta ehuru hartssyrorna varit föremål för talrika undersökningar redan under i det närmaste ett helt århundrade. Men på få undantag när har forskningen icke haft verklig nytta av detta arbete, emedan hartssyrorna synbarligen äro rätt många till antalet och synnerligt svåra att åtskilja genom de härför inom den organiska kemien allmänt använda båda huvudmetoderna: destillation och kristallisation.

Undantag bland dessa äldre undersökningar bilda egentligen endast *Vesterbergs*, *Levys* och *Köhlers* arbeten, varigenom den *empiriska sammansättningen* $C_{20}H_{30}O_2$ definitivt fastslagits för de av dem undersökta *pimarsyrorna* resp. *abietinsyran* och senare utan vidare antagits tillkommande alla koniferhartssyror. Isynnerhet *Vesterberg* har genom en räckta exakta undersökningar, som fördela sig på en längre följd av år, varit verksam inom området och därvid egnat sin uppmärksamhet huvudsakligen åt pimarsyrorna.

Under de senaste åren hava sedan tillkommit andra undersökningar, vilka målmedvetet varit riktade på utrönandet av hartssyrornas *konstitution*, varöver redan vissa anmärkningsvärda resultat föreligga. Emellertid erhåller man även ur en del av den allra nyaste forskningen, trots det intresse den för övrigt kan hava, uppfattningen, att det i många fall använda materialet, utom så vitt det utgöres av dextropimarsyra och den s. k. lävopimarsyran, av *Levys* abietinsyra samt pinabietinsyra, icke lämnar garantier för, att det besitter den för konstitutionsbestämningar erforderliga graden av enhetlighet. Detta, jämte den allmänna uppfattning studiet av den äldre litteraturen framkallar, gör, att man ej kan värja sig för tanken, att vi inom hartssyregruppen för närvarande befinna oss i ungefärligen samma läge, som *Otto Wallach*, då han för c. 40 år sedan begynte sina epokgörande arbeten på terpenområdet. Denna parallel kommer verkligheten ganska nära, då man betänker, att terpenener och hartssyror otvivelaktigt äro nära besläktade. Det har blivit visat, att hartssyrorna reagera med alla allmänna terpenreagens: tidigare, att de bilda hydrobromider och bromadditionsprodukter, och nu senare ¹⁾ att pinabietinsyra och abietinsyra bilda nitrosoklorider, nitrosoföreningar, nitrositer och nitrosater, av samma typer som terpenernas motsvarande föreningar, vilka enligt *Wallach* kunna skrivas på följande sätt:



¹⁾ *Aschan*, Ber. 55, 2944 (1922).



Under sista tiden ha motsvarande föreningar även framställt av mig ur *Vesterbergs* dextro-pimarsyra.

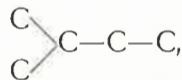
2. Hartssyrornas samhörighet med terpengruppen.

Det är skäl att nu något utförligare fullfölja denna tanke angående terpenföreningarnas i vidsträcktare bemärkelse och hartssyrornas nära släktskap.

Av formeln $C_{20}H_{30}O_2$ för hartssyrorna framgår att kolatomernas antal hos dem, liksom hos terpenerna, $C_{10}H_{16}$, seskviterpenerna, $C_{15}H_{24}$, diterpenerna, $C_{20}H_{32}$, triterpenerna $C_{30}H_{48}$ och vissa polyprener, t. ex. kautschuk, kan delas med talet 5. De sistnämnda fem terpenartade kolväteseriernas föreningar kunna betraktas såsom kondensationsprodukter av kolvätet isopren, C_5H_8 . Detta uttalades redan tidigt av *Wallach*, som anordnade dem i den allom bekanta serien:

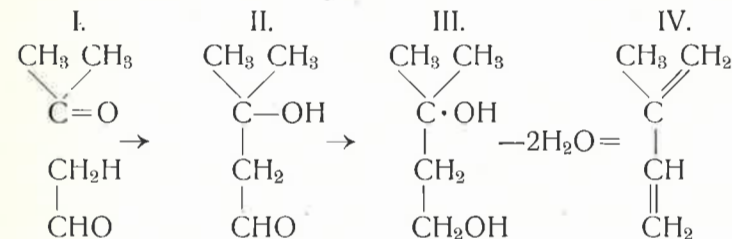
Isopren (semiterpen)	C_5H_8
Terpener	$C_{10}H_{16} = (C_5H_8)_2$
Seskviterpener	$C_{15}H_{24} = (C_5H_8)_3$
Diterpener	$C_{20}H_{32} = (C_5H_8)_4$
Triterpener	$C_{30}H_{48} = (C_5H_8)_6$
Polyprener (kautschuk)	$(C_nH_{2n-2})_x = (C_5H_8)_n$

Nu alstras hartssyror, terpener, seskvi- och diterpener samtidigt av *Pinus*-arterna, i vilkas kåda de förekomma sammanblandade. Detta leder till det mycket sannolika antagandet, att deras bildning står att söka hos ett och samma i dessa barrträdsorganismer och naturligtvis på enzymatisk väg lätt bildade kolskelett

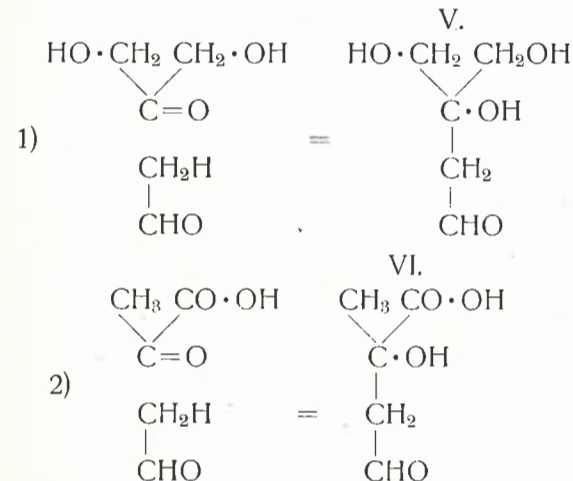


vilket där i så fall kan uppkomma genom en aldolkondensation, t. ex. av aceton och acetaldehyd (I), vilken reaktion också utom

organismen borde vara genomförbar, blott lämpliga katalysatorer användas. Om den så bildade utgångsprodukten (II) reduceras, skulle en glykol (III) erhållas, vilken vid avspjälkning av vatten, en lika ofta i växtorganismen realiserad reaktion, skulle föra till isopren (IV):

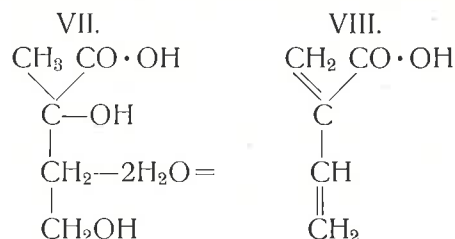


Av intresse för oss är dessutom, att man också borde kunna åstadkomma en aldolkondensation av dioxiaceton, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, och av branddruvsyra, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, som också är en keton, med acetaldehyd, såsom skema 1) och 2) visar:

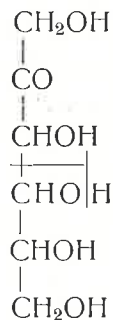


Att de nämnda utgångsprodukterna: dioxiaceton, branddruvsyra och acetaldehyd, kunna vara förhanden inom en växtorganism är ingen omöjlighet. I förra fallet skulle genom reduktion en tetros med 5 kolatomer bildas. I det senare åter skulle vi komma till en karbonsyra VI, varur genom reduktion en α -metyl-dioxismörsyra VII kan bildas, som genom avspjälkning av 2 moler vatten kunde ge en med isopren närbesläktad

α -vinylakrylsyra VIII:



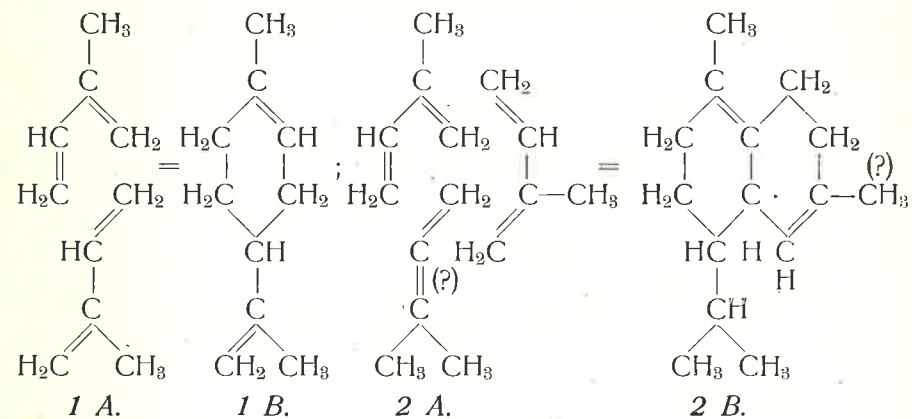
Dioxiaceton (reaktionsformeln 1) är en trios (sockerart med 3 kolatomer), vilken väl kan tänkas uppstå vid en uppdelning av fruktsocker (α -akros)



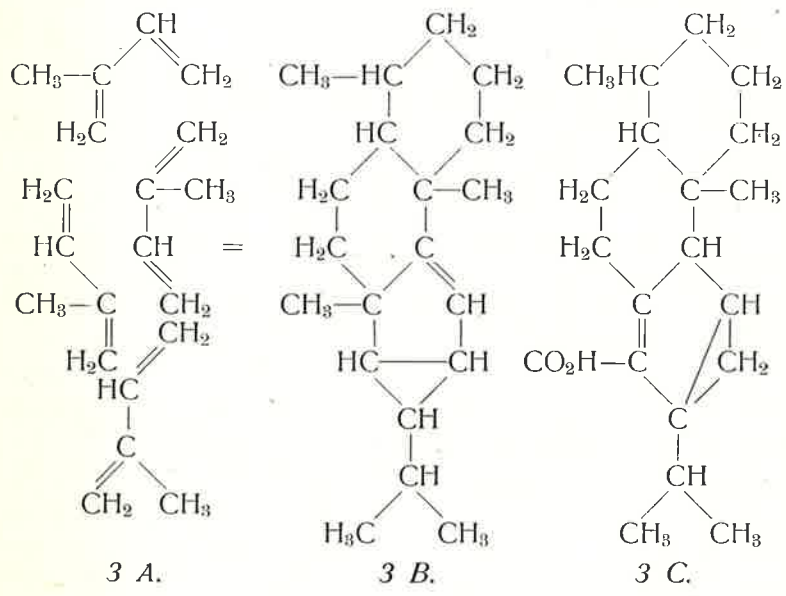
som å sin sida bildas ur dioxiaceton och glycerinaldehyd. Och att acetaldehyd och branddruvsyra, vilka som bekant uppträda som mellanprodukter vid flere viktiga biokemiska processer, t. ex. den vanliga sockerjäsningen medels *Sacharomyces*, kunna framkomma även vid andra, likaledes av enzymer framkallade omsättningar inom en vanlig växtorganism, ligger ej håller utom möjligheternas gränser.

Genom vidare omvandlingar, reduktion och vattenavspjälkning såsom ovan, kunde ovannämnda 2 kondensationsprodukter II och VI (ur aceton resp. branddruvsyra med acetaldehyd), vilka vardera innehålla det i isopren förekommande kolskelettet, överföras uti redan nämnda omättade produkter, isopren och α -vinylakrylsyra (se formlerna IV och VIII ovan), vilka på grund av sin konstitution lätt kondenserades till terpenier resp. terpenyper av högre ordning, såsom följande sammanställningar I A t. o. m. III B avse att åskådliggöra:

2 moler isopren dipenten 3 moler isopren ← kadinen (seskviterpen)



4 moler isopren Diterpen Pinabietinsyra (Virtanen)



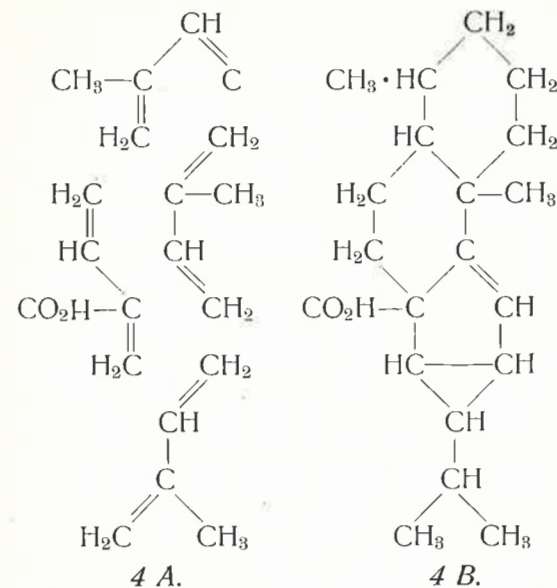
Faktiskt bildas 1 B, nämligen *dipenten*, genom kondensation av isopren (2 moler), samtidigt som kautschuk, d. v. s. redan vid vanlig temperatur under längre tid eller vid svag upphettning. Det andra exemplet 2 B, som betecknar det i naturen rätt

vanliga seskviterpenet *kadinen*, kan likaledes osökt tänkas utgöra en enligt skemat 2 A ur tre moler isopren bildad kondensationsprodukt, som innehåller en hydrerad naftalinkärna. Huruvida kadinen, som jag påfunnit även i de högre flyktiga delarna av tallens rotkåda, de fakto kan på syntetisk väg framställas genom kondensation av isopren, eller genom att kondensera dipenten med isopren, är icke fastställt, men är detta problem för närvarande under undersökning.

Vad slutligen exemplet 3 B vidkommer, vilket kan föreställa ett diterpen, bildat ur 4 moler isopren eller någon annan på analogt sätt ur dioxiaceton och acetaldehyd under kondensation och därefter skeende omvandling uppkommande förening, så är ett sådant diterpen mig veterligen ej bekant, men ingår samma gruppering i kolvätet *abietin* resp. *pinabietin*, $C_{19}H_{28}$, som till först har erhållits av *Levy* ur hans abietinsyra samt senare av *Virtanen* i vårt laboratorium ur pinabietinsyra, t. ex. genom vatten- och kolmonoxidavspjälkning. Det ingår även under namn av *kolofen* som en aldrig felande beståndsdel, vars ursprung på grund av sistnämnda reaktioner lätt kan förstås, i den s. k. hartsoljan, vilken bildas vid torr destillation ur kolofonium.

Tänker man sig i kolvätet 3 B den i isopropylgruppens närhet befintliga metylresten ersatt med karboxyl, så framträder komplexen 4 B¹⁾, som skulle ega sammansättningen $C_{20}H_{30}O_2$, d. v. s. hartssyrornas formel. Det är nu av stort intresse att man här har att göra med en strukturformel, vilken nästan alldeles sammanfaller med den av *Virtanen* för den ur talloljan isolerade pinabietinsyran uppställda strukturen 3 C. Då denna syra, såsom jag visat, är strukturidentisk med *Levys* genom destillation av kolofonium i vakuum erhållna abietinsyra, så vore härigenom även en väg antydd för hartssyrornas syntetiska bildning ute i naturen, vare sig desamma uppkomma genom oxidation av genom på biologisk väg bildat diterpen eller, såsom redan nämndes, genom kondensation av mindre isoprenartade molekyler. Härvid ligger det såsom ovan närmast till hands att tänka på en kondensation mellan tre moler isopren och 1 mol av ovannämnda α -vinylakrylsyra (enl. 4 A å följ. sida), i analogi med fallet 3 A, som åskådliggjort bildningen av ett diterpen:

¹⁾ Se följ. sida.



Man må icke tänka sig att man i fallet pinabietinsyra eller någon annan hartssyrestrukturtyp, där man med *Virtanen* antager att karboxyl, isopropyl, cyklopropan- och dubbelbindning vid *en och samma semicykliska kolkärna*, kan variera sammanfogandet av de olika tre isopren-molekylerna och en mol α -vinylakrylsyra på vilket annat sätt som helst eller på flere andra sätt än i fallen 3 C och 4 B. För de hittills undersökta hartssyror, vilka vid upphettning med svavel giva reten, har man endast att välja den härtill ledande, i fallet 4 A angivna anfogningen av de 4 C_5 -föreningarna. På grund av isopropyl- och metylgruppernas uti de ändbelägna kärnorna asymmetriska ställning synes icke någon annan sådan anordning möjlig. Och då det är ganska sannolikt, att även de lägre smältande, nativa¹⁾ hartssyrorna, liksom deras vid starkare upphettning resp. destillation omvandlade isomerer (abietinsyra, pinabietinsyra), innehålla fenantrenringen och vid upphettning med svavel giva reten, så har man sannolikt även för dessa att välja på samma

¹⁾ Jag har tidigare (se *Kem. samf:s Medd.* 31, 69 (1922),) som *nativa* betecknat sådana hartssyror, vilka i oförändrat tillstånd — utan upphettning — uttagits ur *Pinus*-kådan. Sistnämnda benämning synes mig av flere skäl lämpligare än *Klasons* och *Köhlers* beteckning „naturliga hartssyror“.

anordning vid kondensationen. Huru fallet är vidkommande α -pimarsyrans ställning till reten, så har, såvitt bekant, något försök att destillera denna hartssyra med svavel icke blivit gjort.

3. Hartssyrornas allmänna förhållande och egenskaper.

Vi återgå nu till vad tidigare nämndes angående den på många håll bristande enhetligheten eller renhetsgraden hos det material, som använts och ännu i denna stund användes för hartssyreundersökningarna, samt att det är alldeles nödvändigt att göra som *Wallach* inom terpengruppen, nämligen att i många avseenden börja från början. Därför bör det vidlyftiga problemet angripas så, att man begynner med att studera det hit hörande materialets allmänna egenskaper. Varje skörd bör föregås av jordmånens rödjning. Detta rödjningsarbete har redan under ett par tre år sysselsatt oss här i Helsingfors, och det är ännu icke på långt när slutfört. Orsaken härtill är att oväntade svårigheter mött vid detta systematiska arbete, beroende på att hartssyrorna förete vissa, deras rening i hög grad försvårande egendomligheter i sitt förhållande, som äro okända i andra grupper. De viktigaste av dessa skola i det följande beröras.

1) På grund av hartssyrornas höga molekylarvikt äro deras *salter* amorfa och kunna de sällan genom utfällning erhållas icke hydrolyserade. Alkalisalternas lösningar äro nästan alltid kolloidala, liksom de högre fettsyrornas. På grund härav kunna salterna endast sällan användas för att åtskilja olika hartssyror från varandra.

2) Hartssyrorna upptaga lätt *vid sin kristallisation förorenningar*, även högmolekulära kolväten och alkoholer m. m. Deras renande genom kristallisation är härigenom mycket försvårat.

3) Hartssyrorna kristallisera, så vitt bekant, *i samma system och ega enligt uppgift t. o. m. samma kristallformer*, varför de bilda *blandkristaller*. Av samma orsak undergår smältpunkten hos blandningar av olika kristalliserade hartssyror, då de pulveriseras tillsammans, icke *den vanliga sänkningen* till under den lägre smältande komponentens smältpunkt, utan ligger denna ofta (nästan alltid) emellan komponenternas.

4) På bildningen av *blandkristaller* torde det också bero, att

när hartssyreblandningar omkristalliseras, så ernås sällan, eller åtminstone icke utan mångfaldigt upprepad omkristallisering, en enhetlig produkt vid användning av *samma* lösningsmedel. Vid en viss punkt erhållas härvid synbarligen fullt enhetligt formade och vid samma temperatur smältande blandkristaller. Övergår man då till ett annat lösningsmedel, så begynner smältpunkten åter stiga; detta kan t. o. m. ske med ett rätt betydligt antal grader, tills åter en viss smältningstemperatur nås, där blandningskristaller av en ny, visserligen redan renare typ erhållas. Upprepad användning av ett nytt lösningsmedel kan åter i sin tur höja smältpunkten o. s. v.

5) På grund av sin höga *kokpunkt*, också i lågt vakuum, är det likaledes nästan omöjligt att genom destillation åtskilja olika hartssyror från varandra. Estrarna erhållas ej enligt de vanliga esterifikationsmetoderna medels alkohol och klorväte eller svavelsyra och då de äga hög kokpunkt, egna de sig ej heller för fraktionerad destillation.

6) Ett gott medel att konstatera renhetsgraden och följa med dess fortgång vid omkristallisering är *vridningsförmågan*, ty samtliga hartssyror äro optiskt aktiva. Dock bör i samma serie alltid samma lösningsmedel och ungefär samma koncentration av lösningarna användas härvid, emedan olika solventier, såsom absolut alkohol och benzol, framkalla rätt betydliga förändringar i konstanten $[\alpha]_D$ och t. o. m. kasta om tecknet för den spec. vridningen, såsom *Ekholm* och jag påvisat för pinabietinsyra och *Virtanen* konstaterat vidkommande dess estrar. Det samma är fallet med *Levys* abietinsyra, vilket åter mag. *Hollo* påvisat enligt ännu opublicerade försök.

Genom *destillation* inträder lätt en ändring av vridningsförmågan, varvid en isomerisation äger rum. Även kan en rätt betydlig högervridning övergå i vänstervridning eller tvärtom. I vilken strukturell riktning den sistnämnda går är tillsvidare icke bekant, men sannolikt förskjuta sig härvid dubbelbindningar eller uppspjälkas cyklopropan- eller möjligen andra obeständiga ringar och förvandlas till dubbelbindningar.

7) Enligt *Wienhaus* övergå hartssyrorna av abietinsyretypen *vid inverkan av syror* i lägre smältande isomerer av annan struktur. Detta har jag, i avsaknad av tillhörande litteratur, icke ännu varit i tillfälle att vid mina hartssyror konstatera.

8) Hartssyrorna äro, såsom det förefaller endast med undantag av *Vesterbergs* d-pimarsyra, *lätt föränderliga i luft*. Redan vid vanlig temperatur begynna kristallerna, t. ex. av pinabietinsyra och abietinsyra, att vid omrörning i preparatglaset häfta vid varandra och vid glaset. Särskilt om syrorna föreligga i oren form, sker luftens inverkan snabbt. Likaså vid upphettning. Ett prov av den förstnämnda syran blir, uppvärmd på vattenbad inom en halv timme, klubbig och färgad.

9) I de olika slagen handelskolofonium ingår en hel mängd mer eller mindre mörkfärgade¹⁾ föroreningar, vilka till största delen utgöra *oxidationsprodukter* av hartssyrorna. Dessa bilda med alkalier, i motsats till hartssyrorna, i vatten lätt lösliga, mer eller mindre från ljusgult till kaffebrunt färgade lösningar och äro vida starkare syror än de sistnämnda.

5. Metodiken för hartssyrornas åtskiljande och rening.

Ovanstående i vårt laboratorium observerade fakta lämna redan vissa hållpunkter vid arbetet på hartssyrornas rening.

Det första fallet hänför sig till deras avskiljande i kristalliserat tillstånd *från kolofonium*. Detta lyckas bäst genom att övergjuta det icke alltför fint pulveriserade hartset med 80 % alkohol (en blandning av 85 volymer 95 % handelsprit med 15 vol. vatten äger ungefär denna styrka), eller c. 90 à 92 % metylalkohol. Inom en eller par dagar har kolofoniumpulvret då övergått i en ljusgul eller vit kristallmassa, färgen beroende på huru mörkt hartset varit. Efter filtrering med sugpump och 2 ggr skeende täckning med samma alkohol som använts samt fortsatt filtrering, har man vanligen efter torkning c. 70 % hartssyror, naturligtvis ännu förorenade, vilka sedan *omkristalliserar*, den med 80 % alkohol utfällda ur 90—92 % metylalkohol och tvärtom, den med metylalkoholen utfällda med 80 % etylalkohol, samt allt efter syrornas kvalitet vidare med aceton, ättikester eller vattenfri metylalkohol. Härpå kan jag, för att undvika för stor vidlyftighet, icke ingå vid detta tillfälle. Utgår man från kåda som råmaterial samt arbetar således med nativa hartssyror, vilka i allmänhet äro lättare lösliga i vatten-

¹⁾ Dessa färgade syror, vilka alla äro enbasiska, har jag (B. 54, 867 [1921]) sammanfört under benämningen *kolofensyror*.

haltiga alkoholer, använder man till den första extraktionen en 70-procentig etylalkohol.

Det första extraktet, som således innehåller c. 30 % av kolofoniets vikt, består av de nativa hartssyror, vilka icke eller endast delvis påverkats av den vid kolofoniumberedning använda temperaturen, som sällan torde överstiga 200° C, ävensom de vid denna kolofoniumsmältning eller tidigare, vid luftinverkan redan på kådan, bildade kolofensyror. För deras avskiljande har jag funnit följande tre metoder användbara. Man upplöser för ändamålet den klubbiga återstoden, efter avdunstning av lösningsmedlet på vattenbad hålst i en indifferent atmosfär, i sodalösning under uppvärmning och därefter efter stark utspädning till c. 4 % vattenlösning inledes koldioxid, tills någon vidare fällning i ett avfiltrerat prov ej äger rum, då kolofensyrorna kvarbliva men hartssyrorna utfalla.

Enklare och snabbare faller man lösningen i soda vid vanlig temperatur med koksalt, som tillsättes tills något natriumresinat ej vidare avskiljes. Även i detta fall stanna kolofensyrorna i filtratet och kunna utfällas med saltsyra. Resinatet uttvättas på filtrum med en mättad koksaltlösning.

Ett tredje sätt består i att upplösa de råa hartssyrorna i en ringa mängd benzol och utfälla den sirapsformiga lösningen i flere (åtminstone tre portioner) med petroleumeter. I den första fällningen, som vanligen är missfärgad, ingå nästan alla oxidationsprodukter samt neutralämnen. Den andra, som är liten, utgöres av en blandning av litet kolofensyror med en del hartssyror. Vad som kvarbliver i lösningen efter den sista tillsatsen av petroleumeter är nästan uteslutande hartssyror. Efter lösningsmedlens destillation, till sist i vakuum, upplöser man den vanligen färglösa återstoden i soda på vattenbad, filtrerar lösningen och utfäller hartssyran med saltsyra i ringa överskott. De sålunda erhållna hartssyrorna äga emellertid nästan alltid en låg smältpunkt — varpå detta beror, är ännu icke undersökt, men det förefaller, som om de skulle innehålla vatten, i bunden kanske i kolloidal form.

Tiden medgiver tyvärr icke ett ingående på, vilka nya hartssyror vårt systematiska arbete lett till, utan får detta bliva föremål för en senare framställning.

En annan fråga, som också skulle erbjuda stort intresse, är

den om hartssyrornas systematiska indelning i naturliga grupper. Försök härtill ha framträtt hos *P. Klason* och *Köhler* ¹⁾ och hava senare i mera förfullständigad form framställt av den sistnämnde i hans intressanta undersökning över lävo-pimarsyran ²⁾. Dock kan det ifrågasättas, om den av nämnda forskare företrädda uppdelningen i s. k. „naturliga hartssyror“ och „kolofonsyror“, vilka äro omvandlingsprodukter av sådana *nativa hartssyror*, såsom vi hellre skulle kalla dem ³⁾, numera är tillräckligt uttömmande, emedan det utan tvivel finnas olika omvandlingsprodukter av de nativa syror, beroende på upphettningens styrka och långvarighet ⁴⁾.

Sedan klarhet vunnits däröver, huru hartssyror förhålla sig till vissa viktigare reagenser, är tiden inne för en fullt sakenlig indelning fotad på kemisk grund. I första rummet bör det säkert påvisas, om alla hartssyror härleda sig från reten eller icke, medels *Vesterbergs* metod att upphetta dem med svavel. För *Levys* abietinsyra samt pinabietinsyra är detta fastställt, i det senare fallet av *Virtanen*, som också för första gången visade ⁵⁾ att vid retensbildningen ur pinabietinsyra (och följaktligen av den därmed strukturidentiska ⁶⁾ abietinsyran (*Levy*) någon som helst ringslutning ej äger rum. Men huruvida pimarsyror, vilka bilda en särskild, från de övriga hartssyror väl avgränsad grupp, göra det, är osäkert.

Då de andra nativa hartssyror, vilka jag i överensstämmelse med *Klason* och *Köhler* kallar *sapinsyror* och uppdelar i två olika undergrupper, enligt vad man vet vid upphettning giva de vida beständigare *kolofonsyror*, t. ex. abietinsyror m. fl., så är det antagligt att även de innehålla retenskelettet. När sedan dessa grundläggande försök utförts, gäller det att klargöra, huru många ringformiga kärnor eller dubbelbindningar

¹⁾ Arkiv f. kemi o. s. v. Bd. 2, N:o 3, sid. 12, 13 (1904).

²⁾ " " " " Bd. 4, N:o 5, sid. 19 (1910); samt *Klason* festskrift sid. 645.

³⁾ Se en föregående not å sid. 39.

⁴⁾ *Tillägg vid korrekturläsningen*: I ett föredrag den 10 juli vid 17 Skandinaviska naturforskarmötet har jag gjort ett försök att uppställa en mera tidsenlig nomenklatur och indelning av hartssyror. (Se dess förhandlingar, ävensom ett referat i *Chemiker Zeitung* 1923.

⁵⁾ Ann. d. Ch. 424, 176 (1920).

⁶⁾ *Aschan*. Ber. 55, 2949 (1922).

det finnes i de olika hartssyror, varefter hela den stora mängden andra försök med substituerande agens och framställningen av additionsprodukter kan följa, så vida de ej blivit tidigare utförda i de olika fallen.

Här föreligger ett ofantligt stort gebit, som redan vad föreningarnas antal vidkommer erbjuder många arbetsmöjligheter och följaktligen även mycket intresse. Det kommer att kräva många deltagares arbete och om möjligt en lämplig arbetsfördelning. Först därefter torde den systematiska syntesen av de olika konifer-hartssyror kunna realiseras.

En automatisk lagringsapparat för provning av rostskyddsmedel.

Meddelande från Kemiska laboratoriet vid Försvarsministeriets Fälttygmästardepartement, lämnat vid Finska Kemistsamfundets möte den 11 april 1923.

Av Bertil Nybergh.

Envar som sysslat med kemisk-teknisk analys av oljor, fett och liknande organisk-kemiska handelsprodukter känner till de svårigheter, som äro förknippade med en sådan undersökning. Redan utforskandet av dessa produkters *sammansättning* kan, speciellt i mera komplicerade fall, lämna svävande resultat på grund av de möjliga beståndsdelarnas mängd och metodernas bristfällighet. Svårigheterna stegras emellertid ytterligare om det *praktiska ändamålet* med analyserna skall ernås, utlåtandet om varans ifråga lämplighet för sitt syftemål.

Vad nu särskilt smörjoljor och rostskyddsmedel beträffar så kan man naturligtvis lätt påvisa för järn *rent skadliga* beståndsdelar, ss. mineralsyror och vatten, eller *mindre lämpliga* ämnen ss. harts och torkande oljor. Likaså lämnar bestämningen av produktens fysikaliska konstanter, fryspunkt, flampunkt, viscositet, (resp. droppunkt för fett) o. a. värdefulla upplysningar. Men två i övrigt lika „rena“ och goda produkter kunna ifråga om sin rostskyddande inverkan visa mycket olika förhållande. Här kräver det praktiska livet egenskaper, för vilkas bedömande de vanliga laborieförsöken äro otillräckliga.

Sistnämnda sida av frågan är mycket bristfälligt behandlad i de vanliga handböckerna. Visserligen anför *Holde* en metod för utrönande av oljors skadlighet för metaller,¹⁾ innefattande upphettning av plattor jämte olja i autoklav förenad med periodvis vägning av de rengjorda plattorna. Frånsett metodens omständlighet, utföras emellertid dessa prov under för-

¹⁾ *Holde*, Untersuchungen über Kohlenwasserstofföle und Fette, Leipzig 1918, sid. 279.

hållanden, som vid vanlig lagring alls ej förekomma. Det samma gäller även några indopningsprov omnämnda i *Ullmanns Enzyklopädie*.¹⁾

Järnets rostning *under vatten* och genom inverkan av olika elektrolyter har blivit föremål för ett stort antal undersökningar²⁾, på vilka jag i detta sammanhang ej ernar ingå. *I atmosfären* orsakas rostbildningen ju huvudsakligen av syret och vattnet, medan kolsyran av en del autorer yttermera tillskrivits en påskyndande inverkan. Vad som härvid är av synnerlig vikt är emellertid, att närvaron av vattenånga i luft i och för sig icke medför rostning, ej ens om luften därmed är mättad. *I luft kan rostning först inträda då en kondensation av vattenångan på järnföremålet ägt rum*. Ju oftare sådan kondensation äger rum desto kraftigare angripes järnet.³⁾

Enklarest vore självfallet att anordna den praktiska avprovningen av ett lagringsfett så, att med fettets insmorda järnplattor upphängas i en exsiccator eller en burk med vatten. Utsättes kärlet för en kort tid för temperaturvariation, uppstår en kondensation av vattenångan på metallföremålet. Ett sådant förfaringssätt har även å vårt laboratorium tillämpats under två års tid. Resultaten voro emellertid varierande och försöken besvärliga och ofta mycket tidsödande. Den erhållna temperaturvariationen är vanligen för liten. För att underlätta och påskynda dessa provningar har ovanskriven därför konstruerat en apparat⁴⁾, som nedan må beskrivas.

Lagringsapparaten (se fig. 1 och 2) består av ett skåp, 30 × 30 × 50 cm, förfärdigat av kopparplåt. Skåpet är försett med dubbla väggar, förutom i botten, och på ena kortsidan, som är öppen och hermetiskt kan tillslutas med ett påskruvbart lock (30 × 30) försett med glasfönster. Den av de dubbla väggarna bildade, c:a 20 l rymmande manteln hålles avkyld med vatten genom tillloppet A, *uppifrån* i mitten. Då manteln blivit fylld av det tillströmmande vattnet, tömmes den automatiskt genom häverten B. C tjänar som mantelns luft- och överloppsör.

Skåpets botten hålles betäckt med vatten (uttappning genom c), som kan upphettas till önskad temperatur med tillhjälp av en elektrisk, reglerbar värme-

¹⁾ *Ullmann*, Enzyklopädie der technischen Chemie IX s. 629. (Rost und Rostschutzmittel).

²⁾ Jfr även *Liebreich*. Rost und Rostschutz, (Brannschweig 1914.)

³⁾ *Ullmann*. IX s. 627.

⁴⁾ Utförd av A. A. *Nymans* mekaniska verkstad, Helsingfors, Konstantinsg. 12.

platta (P) om max. 4 amp. (110 v.). Inne i skåpet finnes en förskjutbar ställning (S) av koppar med anordning för upphängning av provningsplåtarna samt med en gles häck för lagring även av större föremål, liggande. — Genom kranarna a och b kunna andra (t. ex. sura) gaser intagas för eventuell skärpning av proven. — Termometern t anger temperaturen inne i apparaten, medan t_1 anger kylvattnets temperatur.

Utförandet av försöken tillgår sålunda att de putsade och i värme torkade provningsplåtarna — polerade stålskivor 5×7 cm, med hål för bekväm upphängning — insmörjas med resp. fett, varpå de införs i skåpet och locket fastskruvas. Skåpet avkyles under ca 1/2 timme varefter värmeplattan påkopplas. Härigenom åstadkommes ökad avdunstning från vattenytan i apparatens botten. Den bildade vattenångan kondenseras nästan omedelbart på de kalla stålplattornas ytor, vilka härigenom översållas av ett lager små vattendroppar:

det främsta villkoret för rostbildning i luft är härmed uppfyllt. Nämnas må att en oinsmord stålplatta i apparaten redan efter ca 12 t. är betäckt av små rostfläckar, liknande dem järnföremål i fuktiga lagerrum plägar uppvisa.

Temperaturen i lagringsskåpet varierar vanligen mellan $+25^\circ$ och $+10^\circ$ (om vintern då kylvattnet är kallare än ända till 4°). Vid höjd temperatur ökas naturligtvis möjligheterna för rostning (främst emedan fett

blir mera tunnflytande) men såsom lämplig övre gräns för vanliga prov måste 30° anses, såvida man vill efterbilda de naturliga lagringsförhållandena.¹⁾

I händelse upprepade regelbundna temperaturvariationer — med åtföljande kondensationer — önskas, ställes kylmanteln i förbindelse med ett u-rör (r),

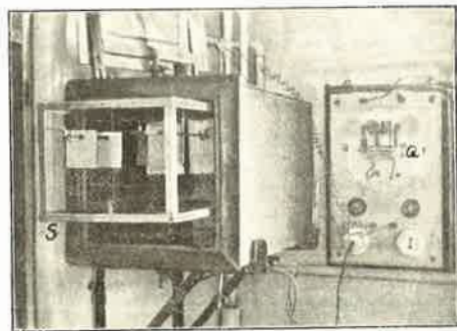


Fig. 2.

¹⁾ Högre temperatur kan även erhållas om vattnet befinner sig i en flat skål på botten. Avdunstningen och därmed kondensationen blir då mindre i förhållande till temperaturstegringen.

med två platinakontakter och fyllt med kvicksilver. Platinakontakterna förbindas med en relais (R) med kvicksilverströmbrytare (Q). Då kylmanteln vatten genom den ovan beskrivna häverten B tömts, sjunker kvicksilverpelaren i r vilket medför att värmeplattan (genom Q) påkopplas i det ögonblick temperaturen i skåpet är lägst. Perioderna kunna i någon mån regleras genom vattenströmmens hastighet och värmeplattans motstånd. — De härigenom åstadkomna variationerna kunna uppgå till 8° . — Står en elektrisk, reglerbar kontaktermometer (t_1) till buds kan denna självfallet förbindas med relais'en i och för av- och tillkoppling av värmeströmmen. Termometern får då ej inställas (såsom vanligen är fallet) på maximitemperatur utan på någon grad över minimitemperaturen. Då emellertid kylvattnets temperatur ej är konstant kan sålunda en fullt tillförlitlig reglering ej erhållas.

Självfallet medför en lagring under ständiga och täta temperaturvariationer den största påfrestningen. Det har emellertid visat sig vid försöken att rätt snabbt resultat ernås även då kondensationen av vattenånga genomföres 1—2 ggr dagligen. Även här kan en kontaktermometer (t_1) som avkopplar värmeströmmen vara till nytta vid utförandet av försöken.

Angående den erforderliga lagringstidens längd må nämnas att under för rostning synnerligen gynnsamma omständigheter — särskilt där fett i fråga innehåller skadliga beståndsdelar — den insmorda stålytan kunnat uppvisa rostfläckar redan efter 5 dygns lagring. Vanligtvis tages dock 14 dagars lagring som undre gräns (med minst en temperaturvariation dagligen). Efter slutad lagring granskas plåtarna varvid fett antingen försiktigt borttorkas eller upplöses i petroleter. De rödbruna — i några fall svartbruna — rostfläckarna kunna vanligen lätt, med blotta ögat, å den polerade metallytan iakttagas.

Ovanbeskrivna lagringsapparat, som fungerat väl, möjliggör utförandet av tillförlitliga lagringsprov vid olika temperaturer samt tillåter även en skärpning av villkoren genom möjligheten att införa sura gaser i provningsrummet. Självfallet kan apparaten betydligt förenklas om en mindre variation av försöksmöjligheterna är tillfylles. Temperaturregulatorn och relais'en kunna då undvaras, varjämte avdunstningen av vattnet kan ske med gasbrännare. En nödvändig förutsättning härvid är emellertid ständig personlig övervakning, emedan en för stark upphettning mycket lätt eger rum, vilket gör resultaten fullkomligt illusoriska.

Till sist några ord om de praktiska resultat som erhållits

vid provning av olika rostskyddande oljor och fett i lagringsapparaten. Det har visat sig, att vanliga mineraloljor och vaseliner endast i undantagsfall (vid synnerligen seg konsistens) förmått skydda järnföremål vid längre tids lagring under dessa ogynnsamma omständigheter. Vattendropparna synas såsom specifikt tyngre småningom tränga sig igenom fettlagret, var till självfallet temperaturvariationen i hög grad bidrager, varefter den underliggande metallytan omedelbart hemfaller åt rostning. Fett eller oljor, som innehålla tvål — särskilt alkali-tvål — synas däremot även vid månadslång lagring lämna effektivt skydd: de kondenserade vattendropparna emulgeras och den uppkomna alkaliska emulsionen angriper icke mera metallytan. — En liknande åsikt om oljors, särskilt gevärsoljors, duglighet som rostskyddsmedel har även i praktiken gjort sig gällande, vilket på sätt och vis bekräftar det som a priori vid apparatens konstruktion förmodats, nämligen att *betingelserna i lagringsapparaten stå de naturliga lagringsförhållandena mycket nära*. Skärpningen — och förkortningen — av provet har skett med naturliga medel.

Till frågan om rostningens beroende av olika betingelser i den omgivande luften skall jag måhända senare återkomma.

Lisiä eräiden syklopenteni-bisyklopentanijohdannaisten rakenteiden tuntemiseksi.

(Ennakkotiedonanto, jätetty 4. VII. 1923.)

N. J. Toivonen.

Pari vuosikymmentä takaperin valmistivat *Perkin jr, Thorpe* ja *Walker* ¹⁾ syntetisesti sarjan yhdistyksiä, joiden kantajäsenelle, eräälle keltaiselle natriumiyhdistykselle (yhd. a, ks. taulukkoa) he, analogisesti sarjan kaikkien muiden jäsenten kanssa, antoivat kaavan I.

Johduttuani aivan toista tietä eräeseen tämän sarjan yksinkertaisempaan jäseneseen (yhd. e), katsoin sekä tämän yhdistyksen syntymistavan että sen sangen tyydyttämättömän ominaisuuksien enemmän puhuvan monosyklisen, tyydyttämättömän rakenteen (X) kuin *Perkin jr:n* y. m. sille esittämän bisyklisen rakenteen (IX) puolesta. Koska sarjan muillakin jäsenillä ilmeni sama tyydyttämätön luonne (kaliumpermanganatihapetuksessa, sinkillä ja jääetikalla pelkistettäessä, refraktometrisissä arvoissa j. n. e.) johduin asettamaan sarjan kaikille jäsenille monosyklisen rakenteen mukaiset kaavat, niinpä yllämainitulle keltaiselle natriumiyhdistykselle kaavan II. ²⁾ Keltaisesta natriumiyhdistyksestä metyli-jodidin avulla valmistettu yhdistys (b, taul.) tuli täten kaavan III sijasta saamaan kaavan IV j. n. e.

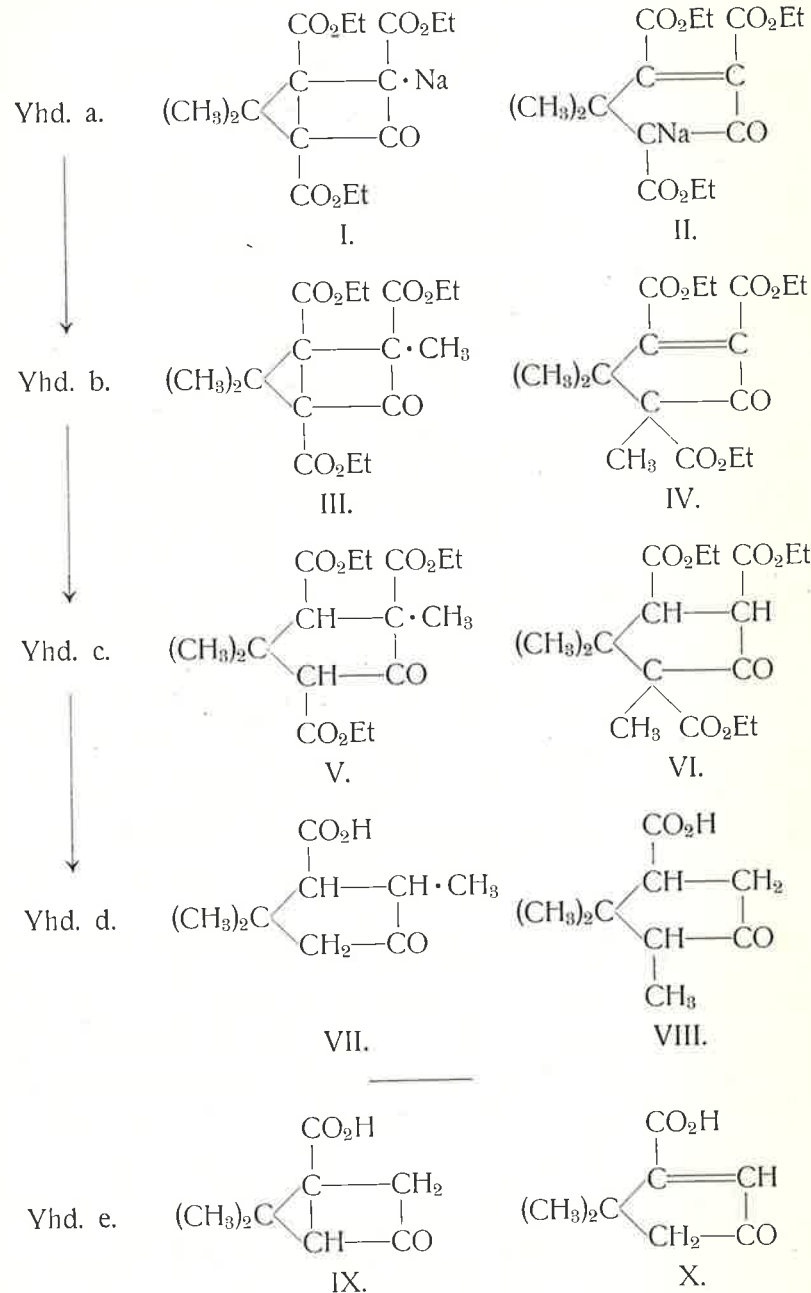
Farmer ja *Ingold* ³⁾, jotka *Thorpen* kehoituksesta ryhtyivät tutkimaan puheenaolevaa sarjaa, saivat erästä sen jäsenestä, kaliumferrisyaniidilla sitä hapettaessaan, trans-karonihappoa. Samalla todistelivat he, erään yhdistyksestä b muodostuneen

¹⁾ Soc. 79, 729 (1901).

²⁾ Väitöskirja, Helsinki 1915; A. 419, 176 (1919); Suom. Kemistis. Tiedonant. 1922, 79; Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys.-Math. I. 26, 1 (1922).

³⁾ Soc. 117, 1362 (1920); C. 1921, I, 490.

Taulukko.



hydrolysituloksen ¹⁾ stereokemiallisen suhtautumisen nojalla, ettei yhdistyksen b kaava voi olla IV vaan III. Saamainsa tulosten katsoivat he epäamättömästi osoittavan, ettei sarjan jäsenten rakenne voi olla monosyklinen („tyydyttämätön“) vaan bisyklinen.

Myöhemmin tutkivat *Farmer, Ingold* ja *Thorpe* ²⁾ monipuolisesti yhdistystä e, tullen siihen tulokseen, että tämä yhdistys suhtautuu sekä monosyklisen (X) että myös bisyklisen (IX) rakenteen mukaisesti, joten siinä, kuten otaksuttavasti sarjan muissakin jäsenissä, ilmenee n. s. rengastautomerisuus. Näin ollen jäi kysymyksenalaiseksi, kumpi muoto sarjan eri jäsenillä on kiteisessä tilassa sekä kumpi muoto niillä nestemäisessä tilassa tai liuoksessa on pääasiassa vallitsevana.

Vaikka olenkin osoittanut sarjan nestemäisten jäsenten refraktometrinen arvojen olevan paremmin sopusoinnussa monosyklisten kuin bisyklisten rakenteitten kanssa, olen kuitenkin, vielä sitovampien todistusten puuttuessa, katsonut kysymyksen toistaiseksi jääneen avoimeksi; vieläpä olen katsonut useille yhdistyksille siihen saakka täydittävän ensisijassa käyttää niille alkuperäisin annettuja kaavoja. ³⁾ Seuraavassa esitettävä tutkimus varmistaa kuitenkin sitä käsitystä, että sekä keltaisesta natriumiyhdistyksestä metyloimalla saadulla yhdistyksellä että todennäköisesti myös itse keltaisella natriumiyhdistyksellä ja sitä vastaavalla esterillä monosyklinen rakenne on ainakin pääasiassa vallitsevana.

Trimetylisyklopentanonikarbonihappo (yhd. d).

Keltaisen natriumiyhdistyksen metyylisubstitutiotuloksesta (b) valmistettiin sinkkipölyn ja jäätikan avulla sekoitusparatissa (lämpötila korkeimmillaan 35°) pelkistystulos (c), jota jo aikaisemmin olen kuvannut. Tätä yhdistystä (38 g tislamatonta esteriä) keitettiin 10 kertaisessa määrässä 20 %:sta suolahappoa pystyjäähdyttäjän alla 24 tuntia. Kirkas liuos haihdutettiin kuiviin ja jäännös kiteytettiin uudelleen etikkahappopitoisesta vedestä. Sulamispiste 117–118°. Vaikeanlaisesti veteen liukeneva.

¹⁾ *Perkin jr, Thorpe ja Walker, Soc. 79, 745, 788 (1901);* vert. s. 56.

²⁾ *Soc. 121, 128 (1922); C. 1922, III, 491.*

³⁾ *Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys.-Math. I, 26, 21 (1922).*

13,49 mg ainetta: 31,58 mg CO₂, 10,20 mg H₂O.¹⁾
 C₉H₁₄O₃. Lask. C 63,50, H 8,30.
 Saatu „ 63,84, „ 8,46.

0,1868 g kulutti 10,38 cm³ 0,1058 norm. NaOH-liuosta, vastaten 1,00 mol. NaOH.

Happo on permanganatikokeen mukaan tyydytetty, eikä anna värireaktiota ferrikloridilla. (Kun sen ylimääräisesti natriumhydroksidia sisältävään vesiliuokseen lisätään natriumhypokloritiliuosta, muuttuu liuos tummanpunaiseksi. Suurempi määrä hypokloritiliuosta hävittää useita päiviä kestäneen värin, joka mahdollisesti aiheutuu jostakin diketoyhdistyksestä.)

Suolahappoliuoksessa keitetessä on siis yhdistyksestä c saippuoitumisen ohella lohjennut kaksi karboksyyliä, kuten odotettavissa olikin. Saadun yksiemäksisen hapon (yhdistys d) kaava on, yhdistyksen c kaavasta riippuen, VII tai VIII.

aa-Dimetylitrikarballylihapo.

Edellä kuvatun hapon (d) rakenteen ratkaisemiseksi hapetettiin sitä 4—8 gramman erissä 1,4—1,2 ominaispainoisella typpi-hapolla, vesihauteella pitkäkaulaisessa keittopullossa lämmittäen. Eri väkeviä typpihappoliuoksia käytettäessä syntyy pääasiassa sama tulos, toistaiseksi saatiin se puhtaimpana 1,2 ominais-painoista typpihappoa käytettäessä. Tällöinkin oli liuoksen lämmittyä alkava reaktio melko voimakas ja saalis, joka punaisten höyryjen tauottua kehittymästä, useaan kertaan haihdutettiin vesihauteella veden kera kuiviin vain n. 65 % teoretisesta. Luultavasti antaisi vielä laimeampi ja heikommin vaikuttava typpihappo runsaamman saaliin.

Saatu hapetustulos, josta typpihappo oli poistettu, kiteytettiin kaksi kertaa uudelleen suolahappopitoisesta vedestä. Sulamis-piste 154—155°, jonkun verran kuumennuksen nopeudesta riip-puen. Veteen liukenee se hyvin helposti, eteeriin jotenkin helposti, kloroformiin hyvin vaikeasti.

¹⁾ Tämän ja alempana mainitut polttoanalysit on *Dubskyn* menettelyn mukaan suorittanut fil. toht. *A. M. Nordström*. Tahdon tässäkin lausua hänelle kiitollisuuteni.

I. 25,24 mg ainetta: 43,11 mg CO₂, 13,24 mg H₂O.
 II. 10,52 „ „ : 18,19 „ „ , 5,75 „ „ .
 C₈H₁₂O₆. Lask. C 47,04, H 5,93.
 Saatu I. „ 46,58, „ 5,87.
 „ II. „ 47,15, „ 6,12.

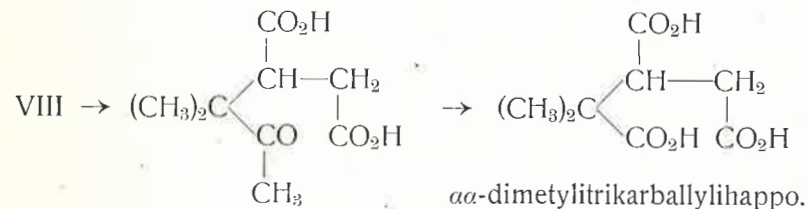
0,1028 g kulutti 14,15 cm³ 0,1058 norm. NaOH-liuosta, vastaten 2,97 mol. NaOH. (Neutralisointumispiste hieman epämääräinen, fenolftaleinin väri yllä-mainitulla NaOH-määrällä ei vielä täysin punainen.)

Yli sulamispisteensä kuumennettaessa tai asetylikloridin kanssa keitetessä luovuttaa happo C₈H₁₂O₆ vettä, muuttuen vaikeasti veteen liukenevaksi anhydridihapoksi, jonka sulamispiste kuumalla kloroformilla pestynä oli 142—143°. Kuumassa vedessä liukenee anhydridihappo; tällainen, yli 200° kuumen-tamalla valmistetusta anhydridihaposta saatu vesiliuos titrattiin.

0,2467 g anhydridihappoa kulutti 39,50 cm³ 0,1000 norm. NaOH-liuosta (Fixanal), antaen anhydridihapon molekylipainoksi 187,3; C₈H₁₀O₅ = 186,1. (Neutralisointumispiste kuten yllä.)

Vesiliuoksessa 230°:seen kuumennettaessa säilyi happo täysin hajaantumatta.

Kaikista ominaisuuksistaan päättäen on happo C₈H₁₂O₆ aa-dimetylitrikarballylihapoa¹⁾. Sen muodostumista kaavan VII mukaisesta C₉H₁₄O₃-haposta ei normalisella tavalla voi selittää; hyvin sitävastoin, jos C₉H₁₄O₃-hapolla on kaava VIII, jolloin reaktiokulku typpihapolla hapetettaessa on seuraava:



Siis täytyy C₉H₁₄O₃-hapolla olla kaava VIII, mistä johtuu, että myös yhdistyksellä c on kaava VI, ei sitä vastoin V. Edelleen täytyy siis myös yhdistyksellä b todennäköisesti olla

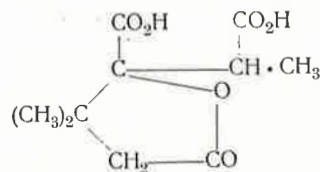
¹⁾ d-Fenkonista *Gardnerin* ja *Cockburnin* (Soc. 73, 708 [1898]) mukaan valmistetun aa-dimetylitrikarballylihapon (sulamisp. 156—157°) kanssa sekoitettaessa ilmeni tosin pieni sulamis-, oikeammin sintrautumispisteen aleneminen (vahva sintrautuminen 5—8° alempana). Koska käytettävissäni oli vain pieni määrä fenkonia, ei siitä saadun dimetylitrikarballylihapon määrä riittänyt sen puhtauden tarkistamiseen. — On muuten mielestäni mahdollista, että aktiivisesta fenkonista aa-dimetylitrikarballylihapokin voi syntyä aktiivisessa muodossa.

monosyklinen rakenne (IV) eikä bisyklinen (III). Sen pelkistäminenhän sinkkipölyllä ja jäätikalla ei voine mitään metyli-ryhmän siirtoa aiheuttaa. Tässä yhteydessä on mainittava, että metyloitua yhdistystä b jääkylmässä, hiilihapolla kyllästetyssä sodaliuoksessa $KMnO_4$ -liuoksella hapetettaessa syntyvistä kahdesta haposta ¹⁾ toinen, helposti kiteytyvä, on oksalihappoa, jota yhdestä molekylistä yhdistystä b syntyy täsmälleen yksi molekyyli. Vaikka toisen hapetustuloksen identifioiminen, sen huonon kiteytyväisyyden takia onkin vielä kesken, osoittaa jo yhden oksalihappomolekylinkin kvantitatiivinen muodostuminen monosyklisen muodon (IV) yhdistykselle b todennäköisimmäksi. ²⁾

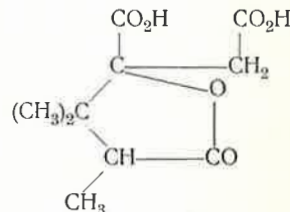
Mitä itse keltaiseen natriumiyhdistykseen (a) tulee, on yllä esitetyn jälkeen yhä todennäköisempää, että senkin, (ja sitä vastaavan esterin) rakenne on monosyklinen (II). Korkeintaan voidaan vielä ajatella, että keltainen natriumiyhdistys vasta metyloitaessa toisiintuu monosykliseksi muodokseen, jossa muodossa se vasta olisi metyloitumiskykyinen.

¹⁾ N. J. Toivonen, Soc. Scient Fenn., Comm. Phys.-Math. I, 26, 27 (1922).

²⁾ Sivulla 3 mainittu, yhdistyksestä b hydrolysoimalla saatu laktonihappo, jonka kaava yhdistyksen b kaavasta riippuen on joko XI tai XII,



XI.



XII.

voi nähdäkseni myös jälkimmäisessä muodossa (anhydridinänsä), kuumennettaessa stereokemiallisesti toisiintua, esim. vastaavan tyydyttämättömän anhydridihapon väliaikaisen muodostumisen kautta.

Kemistsamfundets exkursion till Kotka och Villmanstrand.

Senaste maj månad företog Samfundet en exkursion till Kotka och Villmanstrand för att bese Gutzeits sulfatcellulosafabrik samt statens superfosfat- och svavelsyrefabriker. Till färden hade anmält sig 24 av Samfundets medlemmar, men deltog i själva verket 27 i exkursionen. I synnerhet var landsorten, främst Åbo, väl representerad. Färden anträdde fredagen den 11 maj kl. 7,40 e. m. i en reserverad II klass sovvagn. Efter en lugn och fridfull natt nådde vi Kotka i hällregn kl. 7,46 f. m. och mottogs hjärtligt av Gutzeits representant ing. A. Hellström, som visade oss vägen till Svenska Klubben, där vi intogo en första frukost.

Regnet hade emellertid förvandlat stadens gator till ett sannskyldigt deltaland, varför stadens kautschukgrossör eftertelefonerades och Samfundet köpte galoscher. Sålunda isolerade från en ogästvänlig jord begynte den intressanta rundturen i Gutzeits cellulosafabrik under sakkunnig ledning av ingenjörerna Björnberg och Hellström. Innan de stora anläggningarna behörigen voro inspekterade hade det redan lidit långt in på förmiddagen. Lunch intogs i Svenska Klubben varpå statens superfosfatfabrik under sakkunnig ledning besågs. Fabriken imponerade genom sin enkla konstruktion: en stor byggnad på 1 tunnland jord, som bestod av ett enda rum med råmaterialet på ena sidan och den färdiga produkten på den andra, och däremellan en maskin liknande ett mudderverk, som snabbt levererade den färdiga varan enligt den torra metoden.

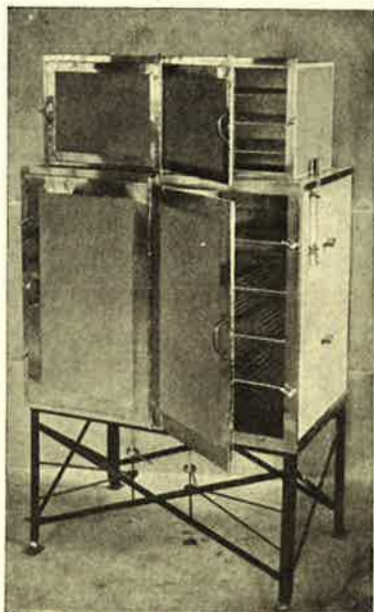
Efter slutad rundtur i fabriken besågos Kotka stads fagra omgivningar från det vackert belägna vattentornet. Helt trötta av det myckna seendet slog vi oss åter i ro i centralkärnan Svenska Klubben, varvid Samfundets medlemmar genom ett par förtjusande unga damer och köp av lotter voro i tillfälle att understöda Kymmene älvdals skyddskårer. Kl. 5 voro vi inbjudna till en animerad middag, där Gutzeit ingenjörerna voro älskvärda värdar och kl. 7,55 förde oss tåget genom natten till Villmanstrand.

Söndag morgon vaknade vi av att vagnen stod stilla vid stationen avkopplad i förnäm avskildhet. En förträfflig frukost i förra kejsersliga residenset hos direktör Hedman gav oss friska krafter för den stundande exkursionen till svavelsyrefabriken. Efter frukosten redogjorde ing. Tammenoksa i korthet för svavelsyrefabrikens arbete, varpå ing. af Forselles i ett intressant föredrag berörde svavelsyreberedningen enligt kontaktmetoden samt belyste fabriken

duktion med intressanta siffror. En demonstration av fabriken i dess helhet följde, varvid exkurrenterna fingo en klar och tydlig bild av svavelsyreberedningen.

Herrskapet Hedman hade därpå inbjudit samtliga deltagare till en animerad middag i sitt hem, från vilket vi alla hemförde de angenämaste minnen. Aftonen förflöt i kamratligt lag på Badhuskasinet vid skummande mjöd. Den ena historien avlöste den andra, tills vi åter voro tvungna att bryta upp för att hinna till tåget, som kl. 9,45 förde oss tillbaka till huvudstaden. Många erfarenheter och minnen rikare togo vi avsked av varandra måndag morgon, och var och en drog åter till vardagslivet och arbetet som väntade.

Deltagare.



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.