

XXXII årg.

N:o 4

XXXII vuosik.

1923

**FINSKA  
KEMISTSAMFUNDETS  
MEDDELANDE**

**SUOMEN  
KEMISTISEURAN  
TIEDONANTOJA**

**INNEHÅLL:**

Finska Kemistsamfundets och Kemiska Sällskapet i Åbo möten. — Daniel Nyblin † minnesord. — Grunderna för Koniferhartssyrornas klassifikation. — Om ytspänningen hos natriumoleatlösningar. — Den kemiska stabiliteten hos sprängämnet tetryl. I

**SISÄLLYS:**

Suomen Kemistiseuran ja Turun Kemistiseuran kokoukset. — Daniel Nyblin † muistosanoja. — Koniferhartsihappojen luokittelun perusteet. — Natriumoleaattiliuosten pintajännityksestä. — Räjähdysaine tetryl'in kemiallinen kestävyys. I

HELSINGFORS — HELSINKI  
FINLAND — SUOMI

FINSKA  
KEMISTSAMFUNDETS  
MEDDELANDEN

SUOMEN  
KEMISTISEURAN  
TIEDONANTOJA

XXXII årg.

1923 N:o 4

XXXII vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets och Kemiska Sällskapets i Åbo möten. — Daniel Nyblin's minnesord. — Grunderna för Koniferhartssyrornas klassifikation. — Om ytspänningen hos natriumoleatlösningar. — Den kemiska stabiliteten hos sprängämnet tetryl. I

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran ja Turun Kemistiseuran kokoukset. — Daniel Nyblin's muistosanoja. — Koniferhartsihappojen luokittelun perusteet. — Natriumoleaattiliuosten pintajännityksestä. — Räjähdyksaine tetryl'in kemiallinen kestävyys. I

Finska kemistsamfundet — Suomen kemistiseura.

Möte. — Kokous.

10. X. 1923.

§ 1. Vid inträffat förfall för ordföranden leddes förhandlingarna av viceordföranden prof. L. Borgström.

§ 2. Till ny medlem i samfundet invaldes på förslag av professorerna O. Aschan och G. Bredenberg, dr *Carl Wilhelm Chydenius*.

§ 3. Prof. O. Aschan höll ett föredrag om grunderna för koniferhartssyrornas klassifikation (Ingår i meddelandena sid. 72). Ordf. tackade föredragaren påminnande om den stora betydelse klarläggandet av denna viktiga i naturen så rikligt företrädda grupp äger.

§ 4. Dr B. Nybergh meddelade om påbörjade undersökningar rörande den kemiska stabiliteten hos sprängämnet tetryl. Se sid. 91 I anledning av meddelandet yttrade sig dr Buch och föredr. samt berördes härvid frågan om tetrylens egenskap som amfolyt.

§ 5. Dr J. Östling skildrade sina intryck från naturforskarmötet i Göteborg senaste sommar samt gav en kort resumé av de viktigaste kemiska föredragen.

§ 6. Vid mötet närvaro 23 medlemmar.

## Möte. — Kokous.

14. XI. 1923.

§ 1. Till nya medlemmar i samfundet invaldes fil. mag. *Kurt Björkman* föresl. av dr B. Nybergh och fil. mag. O. Sumelius; fil. mag. *T. Smedslund* föresl. av dr B. Nybergh och fil. mag. O. Sumelius samt ing. *Helge Aspelund* fr. kemiska sällskapet i Åbo föresl. av dr Sandelin och dr W. Qvist.

§ 2. Prof. O. Aschan ägnade några minnesord åt samfundets den 19 juli bortgångne medlem fotografen *Daniel Nyblin*, (ingår i meddelandena sid. 68).

§ 3. Ing. O. Segercrantz föredrog om elektriska urladdningars inverkan på fett och oljor.

Genom att låta elektriska urladdningar inverka på fett och oljor i slutna kärl under förminskat lufttryck, uppstå polymera produkter, varigenom oljornas viscositeter stiga i mycket hög grad. Omättade kolväten övergå delvis till mättade och polymera produkter genom att väte frigöres. Man erhåller produkter med mycket hög molekylarvikt och låga jodtal. Sälunda erhållna produkter, såväl av organiska som mineraliska oljor, hava visat sig besitta i hög grad smörjande egenskaper i det att viscositetsförändringarna äro mycket små vid olika temperaturer. — Blott genom denna metod kunde Tyskland under världskriget erhålla fullt lämpliga smörjmedel som ersättning för ricinolja för sin luftflotta. — Dessa smörjmedel utgöra nu en stark konkurrensartikel för vanliga mineraloljor och hava undanträngt dessa senare inom flere industrier.

I anledning av föredraget uppstod en rätt livlig diskussion uti vilken deltog prof. Aschan, prof. Hirn, ing. Pyhälä och ing. Hilding, som rörde sig dels om tekniska detaljer i tillverkningen dels om hittills brukliga metoder att förändra oljors viskositet.

§ 4. Prof. L. Borgström demonstrerade den brukliga typen av  $\alpha$ -elektroskop för bestämning av radioaktiviteten hos mineral. Han påminde dervid om att man vid denna kvantitativa kemiska bestämning kan komma till rätta med endast få milligram substans. Bestämningarna av mineralens halt av radioaktivt ämne är ej endast av vikt för dessas analys, utan kan man på densamma basera särdeles intressanta kalkyler för utredning av mineralens ålder. Detta är en synnerligen viktig sak för geologin, emedan åldersbestämningarna äro möjliga även för bergarter, vilka kristalliserat långt före den tid den egentliga historiska geologin hittills förmått omfatta. — Ordf. tackade för det instruktiva föredraget, som föranledde en kort diskussion mellan föredr. ing. Pyhälä och mag. Ehrnrooth, som främst rörde sig om felkällorna vid bestämning av mineralens ålder ur dess heliumhalt, som enl. förmenande av ing. Pyhälä borde försvinna ur mineralet, vartill de stora mängderna fritt helium uti de amerikanska naftakällorna kunde tjäna som bevis. Föredr. genmälde härtill, att uranmetallerna i praktiken städse visat sig innehålla massor av ocklu-

derat helium, ofta den teoretiska mängden, men att helium kan härstamma även från andra källor än uran, såsom i vårt land, där källvattenradioaktiviteten möjligen härleder sig från radioaktiva kalium-mineral.

§ 5. Dr B. Nybergh meddelade om ett fall av *självantändning hos brandbomb*. I denna — en krigstidstillverkning av tyskt ursprung — utgjordes huvudbeständsdelen av termit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$ ), vilken blandning ofta använts i tekniken för utveckling av stor hetta i och för svetsning o. dyl. Mitt inne i termitmassan har placerats i och för antändning en liten påse med bariumsuperoxid och magnesiumpulver, vilken står i förbindelse med en rivtändare. — Omkring det hela är packat celluloid-svarvspån varefter följer omhöljet av beckad träull. — Då bland resterna av bomben tändmekanismen befanns orörd, måste en självantändning anses hava förelegat. — Hos termitblandningen eller dess tändare kan en sådan knappast tänkas och har, enligt vad tal. hade sig bekant, sådana ej heller tidigare inträffat. —

Med celluloiden, vilken som känt består av nitrerad cellulosa och kamfer (7:3) är förhållandet ett annat. Ur litteraturen är bekant, att vid celluloidens fabrikation stabiliseringen av nitrocellulosa ej närmelsevis drives så långt som vid fabrikation av nitrocellulosa för krutframställning — i det förra fallet vanligen endast kall tvättning, i det senare dessutom upprepade tvättningar med hett vatten av nitreringsprodukten — varför celluloidens stabilitet i många fall lämnar mycket övrigt att önska. Känt är även att flerfaldiga gånger i affärer där celluloidvaror försäljas, självantändning av dessa ägt rum med eldsvåda som påföljd<sup>1)</sup>. Det är från denna synpunkt sett av avgörande betydelse, att ur liknande brandbomber uttagen celluloid vid undersökning å Försvarsministeriets laboratorium visat sig äga synnerligen dålig stabilitet. Ovanbeskrivna bombs självantändning kan därför med stor sannolikhet tillskrivas det däri ingående, underhaltiga celluloid avfallet. — För en eventuell celluloid-industri hos oss, som ju numera står inom möjligheternas gränser utgör detta en erinran om nödvändigheten av samma omsorg vid råvarans framställning som vid krutfabrikationen.

§ 6. Vid mötet närvaro 22 medlemmar.

<sup>1)</sup> Jfr *Bonwilt*, Das Celluloid s. 214 o. f., *Schrimppff*, Die nitrocellulose s. 98, *Piest*, Das Celluloid s. 64. *Will*, Z. ang. chemie 1906 s. 1377.

## Årsmöte. — Vuosikokous.

12. XII. 1923.

§ 1. Till ny medlem i samfundet invaldes fil. mag. *Håkan Kranck* föresl. av dr J. Wasastjerna och dr K. Buch.

§ 2. Ordf. meddelade, att styrelsen å samfundets vägnar sändt ett hälsningstelegram till Svenska Kemistsamfundet i Stockholm i anledning av dess 40-års jubileum. Som svar härpå hade inkommit ett tacksägelsetelegram jämte hälsningar, vilket av ordföranden upplästes.

§ 3. Dr J. Wasastjerna höll ett föredrag om molekular- och kristallsymmetri, däri de nyaste forskningsresultaten på området i främsta rummet *G. Shearers* och hans medarbetares omfattande undersökningar närmare relaterades. Det har visat sig att kristallens symmetri sammansättes av molekylens symmetrielement å ena sidan samt de genom molekylernas regelbundna gruppering i rymden införda nya symmetrielementen å den andra. Såvida denna erfarenhet visar sig representera en allmän lag, skall härigenom skapas en helt ny bas för en kritisk undersökning om de kemiska strukturformlernas reella betydelse. Så mycket kan redan nu anses som säkert, att de kristallografiska och röntgenografiska undersökningarna lämna viktiga upplysningar rörande atomernas gruppering i molekylerna. Som ett exempel härpå redogjorde föredr. för ett försök av *Dewar* att konstruera atomernas rymdanordning hos benzolkärnan. — Ordf. riktade ett tack till föredr. för det synnerligen intressanta och ett av de aktuella frågorna i kemin behandlande föredraget. En kort diskussion utspann sig mellan prof. Aschan, föredr. och prof. Borgström. Prof. Aschan betonade beträffande den refererade benzolformeln, att de genom erfarenheterna bekräftade isomerimöjligheterna, frånvaron av optisk aktivitet hos benzolkärnan förutsätta en formel med hög symmetrigrad som den Kékuleska, medan den av föredr. skisserade ej äger denna, alltså är omöjlig. Föredr. upprepade vad han tidigare omnämnt, att han personligen alls ej ville göra sig till tolk för denna utan endast refererat densamma som ett försök till tillämpning av de Shearerska undersökningarna. Prof. Borgström betonade som intresseväckande det som föredr. omnämnt rörande molekylbegreppet och konstaterade vikten av möjligheten av dess bibehållande om och med en något ändrad uppfattning av densamma.

§ 4. Dr B. Nybergh föredrog om fabriktionsmetoderna för stridsgaser under världskriget, varvid omnämndes de viktigaste kemiska substanser som av resp. krigförande stater för ändamålet tillverkades jämte deras framställningsmetoder. Med siffror jämfördes även de olika staternas produktionsförmåga i detta avseende. Initiativet till gaskampen i stor stil togs av Tyskarna, som härvid utnyttjade den fördel, de framom andra ägde uti sin högt uppdrivna världsmarknaden behärskande kemiska industri. Det räckte emellertid ej länge innan även ententemakterna ägde en kampföretagsindustri

av motsvarande dimensioner. Som särskilt förvånansvärd måste härvidlag betecknas Amerikas enorma prestation inom den korta tid detta rike deltagit uti kriget. Som råämne kom framförallt klor till användning, som ingår i de flesta stridsgaser. Densamma framställs på elektrolytisk väg ur koksalt.

Till sist redogjorde föredr. för bemödandena att få till stånd en inhemska privat klorindustri. En sådan skulle nu, då kronofabrikerna nedlagts tillfredsställa ett verkligt behov och bleve fullt räntabel. Importen av kloralkali uppgår årligen till omkring 4 400 ton och av kaustiksoda (natriumhydrat) till ca 1 700 ton. En fabrik för produktionen ca 2 000 ton kloralkali och 1 600 ton kaustiksoda skulle därför finna avsättning inom landets gränser och vore nationalekonomiskt av stor bärvärd. Även i försvarets intresse vore, på tidigare anförda grunder, en sådan fabrik synnerligen önskvärd. — Ehuru största delen av maskineriet skulle stå till buds, är dock kapitalbehovet för byggnaden, drift o. a. så stort — 10,5 milj. mark — att något bolag för startandet av en inhemska klorfabrik under nuvarande tryckta kreditförhållanden ej t. v. kunnat bildas.

§ 5. Prof. O. Aschan meddelade resultatet av en studie rörande de vid kautschukbildningen ur isopren vid vanlig temperatur uppträdande terpenerna, varvid framkom, att i stället för dipenten, som hittills antagits, synbarligen uppträdde tre andra terpen, hörande till terpengruppen. Undersökningarna fortgå och skola närmare detaljer senare ingå i meddelandena.

§ 6. Mötesdagarna för nästa kalenderår fastställdes oförändrat till andra onsdagen uti månaden uti februari, mars, april, maj, oktober, november, december.

§ 7. Ordf. meddelade, att arvudet för sekreteraren och redaktören av styrelsen höjts från 500 till 1 000 mark och anhöll om samfundets godkännande. Förhöjningen bifölls.

§ 8. Prof. Aschan uttalade önskningsmålet, att författare till uppsatser skulle erhålla ett antal separatavtryck gratis, såsom tidigare brukats, vartill ordf. meddelade, att styrelsen redan fattat beslut i enahanda riktning, gällande likvisst under förutsättning, att samfundets ekonomi tillåter utgiften ifråga.

§ 9. Prof. Aschan uppläste ett protokoll från ett sammanträde av naturforskarmötets i Göteborg sektion för kemi den 13 juli, vari enhälligt hade beslutits 1) att betrakta den kemiska sektionen av det 17 skandinaviska naturforskarmötet som identiskt med det andra nordiska kemistmötet, 2) att de tre skandinaviska språken och endast dessa skulle betraktas som likaberättigade officiella språk vid mötena, 3) att det tredje nordiska kemistmötet skulle förssiggå år 1926. Då förelöpande inbjudningar till detta möte inkommit såväl från Finland genom prof. Aschan som från Norge, beslöts att antaga dessa inbjudningar så att nästa möte hålles i Finland, såframt de finska kemisterna efter närmare förhandlingar fasthålle vid inbjudningen, varom de Norska kemisterna skulle underrättas före

medlet av april 1924. I motsatt fall skulle mötet hållas i Norge. Som önskningsmål uttalades, att vart och ett av de fyra länderna skulle välja en styrelse för de nordiska kemistmötena, varvid nödig hänsyn skulle tagas till alla i landet förefintliga kemistsammanslutningar. Tal. föreslog i anledning härav, att Samfundet genom beslut skulle bekräfta en privat träffad överenskommelse om att Suomalaisten kemistien seura skulle besätta tvänne platser samt Kemist-samfundet tvänne i denna kommité, dock så, att den ena medlemmen skulle höra till kemiska sällskapet i Åbo. Frågan hänsköts till styrelsens behandling.

§ 10. Val av funktionärer.

Vid förrättning av val av funktionärer för nästkommande kalenderår utsågs till ordf. prof. L. Borgström, viceordf. direktör J. Eichinger, sekreterare och redaktör fil. dr K. Buch, till medlemmar uti styrelsen dessutom doktorerna B. Nybergh och J. Wasastjerna, till suppleanter uti styrelsen fil. dr Nellie Wolff och prof. G. A. Brendenberg, skattmästare fil. dr A. M. Nordström, revisorer fil. dr E. S. Tomula och ing. E. Schröder, revisorssuppleant fil. mag. Greta Borenius. —

§ 11. Vid mötet närvaro 35 medlemmar. Efter mötet samlades Samfundet talrikt till ett animerat samkväm med skämtsamma programnummer.

## Kemiska Sällskapet i Åbo.

Protokoll, fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo sammanträde den 8 oktober 1923 under professor Hägglunds ordförandeskap och i närvaro av 13 medlemmar och 1 studerande från Akademien.

§ 1. Protokollet från Sällskapets möte den 19 april justerades.

§ 2. Till protokollet antecknades att Sällskapet den 24 maj företagit en exkursion till Stadens nya vattenrenningsverk vid Hallis, som välvilligt demonstrerades för Sällskapets medlemmar av direktör Bergman och ingenjör Wainio.

§ 3. Till ny medlem i Sällskapet intogs ingenjör *H. Aspelund*, föreslagen av prof. Schmidt och dr Qvist.

§ 4. Professor *K. F. Schmidt* höll ett föredrag om *inverkan av resten NH< på organiska föreningar*. — Föredragaren redogjorde först för sina undersökningar över kvävevätesyrans sönderdelning med svavelsyra dels utan lösningsmedel, då det i huvudsak bildas hydroxylamin dels med bensol som lösningsmedel, då det vid lägre temperatur bildas företrädesvis hydrazin, vid högre temperatur betydande mängder anilin. Samtliga dessa sönderdelningar förklarar

enklast ifall man antager, att kvävevätesyran primärt sönderfalles under bildning av en obeständig rest NH<, som sedan kan reagera vidare på olika sätt. Ifall sönderdelningen får försiggå i närvaro av aldehyder eller ketoner, angripas dessa av NH< resten och det bildas med nästan kvantitativt utbyte kvävehaltiga organiska föreningar, vilken syntetiska reaktion synes komma att få teknisk betydelse. — Prof. Hägglund framförde Sällskapets tack för det intressanta föredraget och lyckönskade föredragaren till de uppnådda goda resultaten.

In fidem

Walter Qvist.

Protokoll, fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo sammanträde den 22 november 1923 under ordförandeskap av professor Hägglund och i närvaro av 13 medlemmar.

§ 1. Protokollet från Sällskapets möte den 8 oktober justerades.

§ 2. Till ny medlem invaldes frk. *Hanna Olin*, föreslagen av prof. Wahl och dr Qvist.

§ 3. Fil. mag. *P. Ekvall* gjorde ett förberedande meddelande angående sina arbeten över *ytspänningen i natriumoleatlösningar*, vilket kommer att publiceras bland Finska Kemistsamfundets „Meddelanden“. (Se pag. 79.) I anledning av meddelandet yttrade sig prof. Schmidt.

§ 4. Fil. mag. *F. W. Klingstedt* skildrade de kvantitativa undersökningar angående *bensolens absorptionsspektrum*, som under de senaste åren blivit utförda av prof. Henri och dennes medarbetare. Härvid har identifierats ca 350 absorptionslinjer, vilka kunna återges med fyra olika formler för frekvensen. Bäst tyckas de nådda resultaten överensstämma med en oktaeder-artad lagring av kolatomerna i bensolmolekylen. Undersökningarna hava även utsträckts till toluol, klortoluol och -xylo, samt givit likartade om också ännu mera invecklade resultat. — Föredraget följdes av en kortare diskussion mellan prof. Wahl, prof. Schmidt och föredragaren angående olika bensolformler, varvid den förstnämnda fäste uppmärksamheten vid att frågan om bensolens konstitution änyo är synnerligen aktuell.

In fidem

Walter Qvist.

Protokoll, fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo årsmöte den 19 dec. 1923 under professor Hägglunds ordförandeskap och i närvaro av 16 medlemmar.

§ 1. Protokollet från Sällskapets möte den 22 november justerades.

§ 2. Till nya medlemmar i Sällskapet intogos ingenjör *U. Hirvinen*, föreslagen av direktör Bergman och mag. Hofman, ingenjör

B. Sundroos, föreslagen av prof. Hägglund och dr Qvist samt ingenjör S. Rinne, föreslagen av prof. Hägglund och prof. Schmidt.

§ 3. Direktör G. K. Bergman höll ett föredrag om den kemiska vattenreningsteknikens utveckling och tillämpningar i Finland samt gav härvid en fullständig historisk överblick över Helsingfors vattenreningsverks utveckling sedan slutet av senaste sekel. Prof. Hägglund framförde Sällskapets tack för det intressanta med en applåd motagna föredraget.

§ 4. Årsavgiften för år 1924 fastställdes till Fmk 20: —.

§ 5. Vid val av funktionärer för år 1924 utsågos till ordförande dr L. Forsén, till viceordförande assessor S. Siintola, till sekreterare och kassör dr W. Qvist samt till styrelsemedlemmar utan särskild funktion dr A. E. Sandelin prof. K. F. Schmidt. Därjämte valdes till revisorer apot. A. Lindroos och ing. G. Wahlström samt till revisorssuppleant ing. K. Rautio.

§ 6. Av sekreteraren upplästes en berättelse över Sällskapets verksamhet under år 1923.

§ 7. Assessor S. Siintola framförde en hälsning till Sällskapet från kemistsamfundets i Helsingfors, uttalad vid samfundets årsmöte av prof. O. Aschan.

In fidem

Walter Qvist.

### Berättelse över Kemiska Sällskapets i Åbo verksamhet under år 1923.

Kemiska Sällskapet i Åbo har under sitt fjärde verksamhetsår sammanträtt till 6 ordinarie möten och därjämte företagit en exkursion till stadens nya vattenreningsverk vid Hallis. De ordinarie mötena, vilka tack vare tillmötesgående av prof. Wahl kunnat försiggå i Akademins kemiska auditorium, hava i medeltal besökts av 17 medlemmar, varvid antalet närvarande varierat mellan 13 och 25.

Vid mötet i mars hade Sällskapet glädjen som gäst och föredragare se professor H. von Euler från Stockholm.

Mötesprogrammen hava upptagit följande 8 föredrag och meddelanden:

G. K. Bergman: Den kemiska vattenreningsteknikens utveckling och tillämpning i Finland.

P. Ekvall: Bestämning av väteionkoncentrationen enligt indikatormetoden.

” Ytspänningen i natriumoleatlösningar.

H. von Euler: Om katalytiska reaktioner.

F. W. Klingstedt: Organiska föreningars absorption av violett ljus.

” Bensolens absorptionsspektrum.

A. E. Sandelin: Om gelatinfabrikation.

K. F. Schmidt: Inverkan av resten NH< på organiska föreningar.

Under året hava intagits 9 nya medlemmar samt avgått på grund av bortflyttning från orten 3 och utgör medlemsantalet för närvarande 49.

Såsom Sällskapets funktionärer under året hava fungerat följande personer:

Ordf. E. Hägglund.

Viceordf. L. Forsén.

Styrelsemedlemmar utan särskild funktion:

A. E. Sandelin och S. Siintola.

Revisorer: A. Lindroos och G. Wahlström.

Revisorssuppl.: K. Rautio.

Sekreterare och kassör: undertecknad

Walter Qvist.

### Förteckning över Kemiska Sällskapets i Åbo medlemmar den 31 dec. 1923.

Almberg, E., ingenjör.

Arppe, G., ”

Aspelund, H., ”

Backlund, H., professor.

Bergman, G. K., fil. mag.

Collan, U., fil. mag.

Ekvall, P., ”

Eskolin, R., dipl. ing.

Forsén, L., doktor.

Gadd, Nelli, fröken.

Geitlin, B., fil. mag.

Gripenberg, Stina, fil. mag.

Grönblom, B., ingenjör.

Heinrichs, E., apot.

Hirvinen, U., ingenjör.

Hofman, E., fil. mag.

Hägglund, E., professor.

Klingstedt, F. W., fil. mag.

Lindman, K. F., professor.

Lindroos, A., apot.

Lönegren, A., ”

Malin, A., apot.

Neuman, J., provisor.

Nördman, Gunnar, fil. mag.

Nybergh, T., fil. mag.

Olin, Bertha, ingenjör.

Olin, Hanna, fil. mag.

Pehrman, G., ”

Qvist, W., doktor.

Rautio, K., ingenjör.

Reims, Emil, apot.

Rindell, A., professor.

Rinne, S., ingenjör.

Sandelin, A. E., doktor.

Sarlin, E., direktör.

Saxen, A., ingenjör.

Schauman, R., ingenjör.

Schmidt, K. F., doktor.

Siintola, S., apotekare.

Silen, E., ”

Steffanson, A., provisor.

Stenberg, O. R., fil. mag.

Stigell, Joel, ingenjör.

Sundroos, B., ”

Wahl, W., provisor.

Wahlström, G., ingenjör.

Westerling, W., apotekare.

Wuokko, Albert M., fil. mag.

Åkerman, John, provisor.

## Daniel Nyblin †.

(Minnesord vid Kemistsamfundets möte den 14 nov. 1923.)

Av *Ossian Aschan.*

För flertalet av den yngre generation, som för det närvarande besöker Samfundets möten, är den man, vars namn står här ovan, sannolikt rätt litet känd. Och likväl var han, ända tills sjukdomen bröt hans krafter, en av dem som under många av vår förenings tidigare år rätt ofta och med framgång bidrog till dess program med föredrag eller kortare uttalanden och mycket sällan saknades vid mötena.

Ehuru *Carl Petter Daniel Dyrendahl Nyblin*, så lydde hans fullständiga namn, i tidigare år sannolikt icke åtnjutit en mera ingående undervisning i kemin, hade han ett anmärkningsvärt stort intresse för denna vetenskap. Man kunde om honom med skäl uttala, att han trots detta var *vetenskapsman* inom det område av den tillämpade kemin hans fackkunskaper omfattade. Vad han i andra stycken saknade i naturvetenskaplig skolning, utfyllde han genom självstudier, och var han nästan alltid sysselsatt med lösningen av t. o. m. längre gående problem av kemisk eller fysikalisk natur, vilka mötte honom vid utövandet av det yrke han valt. Stod han på våra mötesprogram upptagen som föredragare, var man säker att få höra något nytt och intresseväckande. Likaså voro hans inlägg i diskussionen liksom i det kamratliga umgänget präglade av originalitet, på samma gång som av anspråkslöshet; men tyckte han sig i något uttalande spåra ignorans eller för mycken självtillräcklighet, kunde han vara nog så rivande i det han sade. Någon ledande ställning i Samfundet strävade han aldrig till. Men han hörde till den trängre krets, den s. k. „fällningen“, vilken under Samfundets par första decennier ofta samlades efter mötena för att kamratligt dryfta på dagordningen ute och hemma stående frågor.

*Daniel Nyblin* var norrmän till börd, född den 30 juni 1856 i Drammen och son till skulptören Carl Petter Dyrendahl



Nyblin och hans maka, född Lundstad. Att han hade konstnärslod i sina ådror förmärktes redan vid en flyktigare bekantskap liksom också hans energiska läggning tydde på förärvda anlag från den handlingskraftiga stam, som bebor den nämnda större exportstaden i Norge. Hemortens täta förbindelser med utlandet väckte sannolikt hos honom en önskan att se andra länder och voro de väl även bestämmande för hans ungdomstudier. Så begav han sig vid 19 års ålder efter slutförda kurser i Geografiska institutet i Kristiania till Amerika, där han hos en fotograf *Rohde*, i vars tjänst han inträdde, blev initierad i dennes yrke. Två år senare mottog han engagement i Helsingfors. Och 1877 den 7 juli började han en självständig verksamhet på sitt område, då han startade sin inom kort mycket kända affär som fotograf. Här i landet blev han en föregångsman inom den fotografiska konsten.

På denna tid tillverkade eller preparerade fotografen själv sitt material. Nyblin blev, tack vare sin konstnärliga blick, ovanliga energi, duglighet samt grundlighet, inom kort Finlands förnämsta fackman på området. De flesta av landets bästa fotografer ha fått sin utbildning hos honom.

Men han insåg, att till yrkesutbildningen icke allenast hör den manuella skickligheten under dess utövning. Den behövde också den stimulans, som inneligger i känslan av att icke vara isolerad samt i kontakten med andras konstnärliga och yrkeserfarenheter. Därjämte utgör en samling av allt flere krafter kring samma mål ett säkrare stöd också för yrkets ekonomiska utveckling. *Nyblin* tog initiativet såväl till Fack-Fotografernas Förbund som till Amatörklubben, inom vilken han i sin kraftigaste mannaålder blev den drivande kraften. En honom närstående person har meddelat flere av de data och andra upplysningar jag förfogar över. Denne skriver att de föreläsningar och demonstrationer inom sitt fack, som *Daniel Nyblin* hållit i de sammanslutningar han tillhört, äro otaliga. Dylika hava, såsom redan nämndes, också kommit Kemistsamfundet till del, varjämte hans intresse i sagda hänseende även var utsträckt till Tekniska föreningen.

Också i litterärt avseende var han verksam, genom att under många år utgiva och bekosta en facktidskrift på landets båda språk. Därjämte har han författat och låtit trycka läroböcker i

facket samt fungerade som mångårig medarbetare i de skandinaviska tidskrifterna inom området. Under tiden från c. 1890 intill krigsutbrottet ha många uppsatser i aktuella fotografiska frågor, vilka sett dagen i den tyska och engelska facklitteraturen, utgått från *Daniel Nyblins* laboratorium.

Som ett tecken på hans uppoffrande intresse för de sammanlutningar, vilka han bildat eller stod särskilt nära, kan nämnas att han inrättade en mötes- och samlingslokal för dem i huset Fabiansgatan 16, där hans affär var inrymd. Också Kemist-samfundet höll här under en tid sina möten.

För *Daniel Nyblin* var icke förvärvet den ledande drivfjädern, såsom redan av det föregående framgår. Utan det var ideellare och icke minst konstnärliga intressen som ledde hans intensioner. Betecknande för honom är — säger min meddelare — följande motivering för hans vägran att övertaga generalrepresentationen i landet för den världsberömda fotofabriken *Eastman-Kodak*, vars direktör i detta avseende två gånger personligen besökte honom:

„Fotografen har sin stora uppfostrande betydelse för individen, i det den utvecklar iakttagelseförmågan och ordningssinnet och ger dess utövare en stor tillfredsställelse och mångsidig omvexling. *Kodak* avser endast att rikta fabrikanten och återförsäljaren. Amatören knäpper. Fotomagasinet utför allt arbete. Nej, andra må förstöra mitt arbete, men så länge jag lever, kommer ingen *Kodak* att säljas från min affär.“

Därför har väl även *Daniel Nyblins* osjälviska arbete för fotografins förkovran i detta land burit mogen frukt. Så avslutar min meddelare, själv fotograf, sin framställning angående ifrågasvarande uttalande. *Daniel Nyblin* lämnade sin atelier i slutet av 90-talet, emedan ögonen begynte försvagas. Härefter bedrev han endast handel med fotografiska artiklar och kemikalier. Hans bolag arbetar med filialer i Wiborg och systerbolag i Åbo och Tammerfors, samt lämnar med sitt betydliga aktiekapital ett vidare bevis på dess stiftares stora organisationsförmåga.

*Daniel Nyblin* nådde en ålder av 68 år. Under de senare åren blev han, antagligen överansträngd som han var men sannolikt också under stark påverkan av krigsårens och det röda upprorets abnorma förhållanden, svårt sjuk och led av en stark

psykisk depression. Sina vänner kände han gott igen, då han träffade dem under sina oroliga promenader utom hemmet. Men ehuru han under ett sådant möte icke till det yttre syntes synnerligt förändrad, var han ej mera sig själv, vilket med djup sorg måste konstateras. Döden var här om någonsin en befriare. Han avled innevarande år den 19 juli.

Tanken dröjer hälst vid *Daniel Nyblin* när han omkring sekelskiftet stod i sin fulla arbetskraft, och då han var den varme och skicklige ivraren för den konstnärliga utvecklingen inom sitt vackra yrke.

Han var en hel människa. Detta är det bästa men också det mest karaktäriserande man kan säga om honom.

*Daniel Nyblins* i Kemistsamfundets Meddelanden tryckta föredrag och uttalanden förefinnas i följande årgångar:

Årg.	IX (1900).	Förvaringsmedel för fotogram (p. 17).
„	„	Röntgenapparat (p. 26).
„	„	Fotokristallisation (p. 48).
„	XI (1902).	Fotografering enligt Neuhaus (p. 10).
„	XII (1903).	Katatypi (p. 17).
„	XIII (1904).	Ny metod för kopiering (p. 21).
„	XV (1906).	Oljefärgsinverkan på den fotografiska plåten enl. F. Hirn (p. 98).
„	XVI (1907).	D:o D:o (p. 1).
„	„	Isbildning på fönsterrutor (p. 16).
„	„	Färgfotografering enl. bröderna Lumières (p. 64).
„	XIX (1910).	Solarisation och mörkrums belysning (p. 35).
„	„	Fotografi av förfalskad växel (p. 50).
„	V (1896).	Jämte H. Lojander: Röntgenfotografier (p. 16).

## Grunderna för koniferhartssyrornas klassifikation.

Föredrag vid Finska kemistsamfundets möte den 10 oktober 1923.

Av *Ossian Aschan*.

De av *Pinus*-arterna alstrade och däri jämte terpenor, seskvi-terpener, diterpener och enklare polyterpener, i anmärkningsvärt stora mängder förekommande **hartssyrorna**,  $C_{20}H_{30}O_2$ , hava först under de sista åren blivit föremål för undersökningar, vilka, med stöd av deras till först av *Vesterberg* påvisade samhörighet med fenantrenkolvätet *reten*, banat väg för en experimentellt grundad uppfattning t. o. m. om deras konstitution. Detta är icke för tidigt, enär vi redan nästa år uppleva sekelsminnet av det första kemiska meddelandet om dem (*Baup* 1824). Dock befinna vi oss ännu nästan i samma läge, som *Otto Wallach* då han för c:a 40 år sedan begynte sitt grundläggande arbete på terpenområdet. Denna parallel kommer verkligheten så mycket närmare, som terpenor och hartssyror numera befunnits vara nära besläktade. Redan tidigare hade det visserligen påvisats, att hartssyrorna äro i vanlig mening omättade föreningar, vilka lätt bilda additionsprodukter med brom och bromväte. Men först från senaste tid härrör kunskapen att de även med de speciellare terpenreagensen bilda liknande föreningar som terpenerna, näml. nitrosoklorider, nitrositer, nitrosater o. s. v.

För dessa i kemiskt, biologiskt och i tekniskt hänseende viktiga koniferhartssyror hava *Klason* och *Köhler*<sup>1)</sup> för c:a 20 år sedan infört en indelning, enligt vilken de i kådan ursprungligen förekommande representanterna kallas *sapinsyror* och deras genom destillation uppkommande omvandlingsprodukter *kolofonsyror*. Några år senare<sup>2)</sup> har *Köhler* förfullständigt denna indelning och föreslagit följande skema:

<sup>1)</sup> Arkiv f. kemi o. s. v. **bd. 2**, Nr 3, p. 12 ff. (1904).

<sup>2)</sup> Loc. cit. **bd. 4**, Nr 5, p. 10 (1910).

### A. Naturliga hartssyror.

- I. Syror, som ej oxideras i luften och äro relativt beständiga vid upphettning.
  - II. Syror, som lätt oxideras i luften och äro mycket känsliga för upphettning.
- Till de förra höra de båda pimarsyrorna och till de senare sapinsyrorna. Båda slagen syror övergå vid upphettning i

### B. Kolofonsyror.

- I.  $\alpha$ -kolofonsyror, vänstervridande
  - II.  $\beta$ -kolofonsyror, högervidande
  - III. Inaktiva kolofonsyror
- } i luften lätt oxiderbara och vid upphettning övergående i syror inom samma grupp.
- A- och B-gruppens syror igenkännas på deras olika förhållande till ammoniak.

Denna indelning omfattar icke alla numera kända, under de senaste åren undersökta äldre eller nya representanter för hartssyrornas talrika klass, och motsvarar därför ej heller den inblick som därvid vunnits i deras natur, kemiska förhållande och inre byggnad. En del av tillhörande iakttagelser lovar t. o. m. redan leda till ett definitivt fastställande av strukturen hos desamma samt deras närmare inordning i den organiska kemins mycket omfattande men det oaktat noga preciserade system. Innan detta kan ernås, är det nödvändigt att för reningen och isoleringen av dessa redan rätt talrika högmolekulära och med varandra sammankristalliserande substanser, vilka jämte fria derivat sannolikt skola bilda ett stort område, utfinna nya, verk samma åtskillnadsmetoder. Icke mindre nödigt är det att för dem uppställa en indelning och nomenklatur, som nu kunde anses tillfredställande och, efter fastställandet av strukturförhållandena, senare kunde vidare utbyggas till ett rationellt klassifikationssystem. Detta blir så mycket mera nödvändigt, som av en del forskare dels olika äldre beteckningar användas för samma substanser, dels även samma benämningar för olika hartssyror.

De vid universitetslaboratoriet i Helsingfors sedan år 1916 pågående, rätt omfattande undersökningarna hava, oaktat de hittills merendels inriktats på det mycket nödvändiga grundläggande arbetet, nu redan, synes det mig, lett till en tillräcklig insikt om de nödiga klassifikationsprinciperna inom gruppen. Vad beträffar det metodiska arbetet samt strävandet till en ingående

kännedom om hartssyrornas kemiska förhållande och omvandlingar, skall jag på annat ställe i en utförligare avhandling meddela närmare upplysningar om de vunna resultaten. Där emot betjänar jag mig av detta tillfälle för att framkasta grunddragen av det indelningssystem jag anser vara ändamålsenligast.

På förhand må framhållas, att jag såvitt möjligt undvikit att införa andra namn för grupperna och deras enskilda representanter än de i litteraturen tidigare använda. Men självfallet måste dessa namn delvis få en annan innebörd än den gamla. Särskilt ansluter sig förslaget i en del viktigare fall till *Klasons* och *Köhlers* benämningar, där dessa kunnat tillämpas.

Indelningsgrunden bygger ytterst på, att *numera tre otvivelaktigt olika huvudgrupper av hartssyror äro kända*, nämligen:

**A. Nativa hartssyror**, motsvarande *Klasons* och *Köhlers* naturliga hartssyror;

**B. Kolofonsyror**, som bildas ur de förra genom en olika, kraftigare upphettning (kolofonisering).

**C. Sylvinsyror**, vilka bildas ur grupperna A. och B. genom kemisk inverkan.

### Gruppen A: nativa hartssyror

sönderfaller i tvänne slag:

*I. Pimarsyror*, som utmärka sig genom svårlöslighet i organiska solventier, en hög smältpunkt och beständighet vid upphettning samt emot luftens oxiderande inverkan. Hit höra de struktur- eller stereomera men icke optiskt isomera *dextropimarsyrorna* och *levopimarsyrorna* (*Vesterberg, Köhler*), vilka hittills äro kända endast i den ena spegelbildsisomera formen. Ammoniumsalterna äro i vatten och utspädd ammoniak praktiskt taget i köld olösliga, natriumsalterna olösliga i sodalösning och svårösliga i kallt vatten. Enligt *Tschugaeff* och *Tearu* upptager dextropimarsyran i närvara av palladium endast 2 atomer väte och dihydrocyan är permanganatbeständig. Huruvida levopimarsyran förhåller sig lika torde hittills vara okänt.

*II. Sapinsyror*. Dessa äro mycket lätt lösliga i organiska lösningsmedel, äga en låg smältpunkt, oxideras mycket lätt i

luft samt polymeriseras (förhartsas) särskilt lätt, (i endel fall redan på några timmar) i alkalisk lösning. Ammoniumsalterna äro redan i mycket utspädda lösningar geler, natriumsalterna visa större vattenlöslighet än de av kolofonsyror (abietinsyra). Av de nativa sapinsyrorna, som utgöra huvudbeståndsdelen åtminstone i den nordiska kådan, har jag haft flere nästan isolerade men icke lyckats framställa alla i rent tillstånd, på grund av deras stora föränderlighet. Endast en sådan syra, som jag på grund av fyndorten tillsvidare kallar *sondarsapinsyra* och vilken anträffats i södra Finland, avskiljdes antagligen ren med smältpunkten 137—139° och sammansättningen  $C_{20}H_{30}O_2$  ur en paraffinartat vit kåda av gran, vilken synbarligen motsvarar *Köhlers* „vinterkåda“.

Sapinsyrornas isomeri beror antagligen dels på en olikartad syntes inom växtkroppen, dels på omlagring, då kådan en längre tid blir liggande på trädets yttre partier. Isomeriföreteelsen kunde jämföras med liknande inom terpenserien (t. ex. pinens omvandling i dipenten o. s. v. genom myrsyra l. ättiksyra).

Sapinsyrorna kunna för sin del vidare indelas i

1) *Pininsyror*<sup>1)</sup> som förefinnas i den uttrinnande kådan, och  
2) *isopininsyror*, vilka ehuru de ingå i de ljusa, blott föga upphettade kolofoniumsorterna, dock fortfarande äro nativa hartssyror och icke hunnit omlagras vid den i dessa fall svaga kolofoneringen.

Av vid luftoxidation bildade produkter, vilka således äro uppblandade med de ursprungliga sapinsyrorna, har jag som följeslagare till *sondarsapinsyra*, av kategorin 1) ovan, erhållit en syra  $C_{20}H_{28}O_3$  samt en högre oxidationsprodukt  $C_{20}H_{28}O_4$ , samt från en ur ljust amerikanskt kolofonium (märke H), således som beledsagande en isosapinsyra av beteckningen 2), isolerat tvänne syror  $C_{20}H_{30}O_3$  och  $C_{20}H_{30}O_4$ <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Benämningen *pininsyra*, och den därur härledda *isopininsyra*, äger historiskt intresse, emedan *Baup*, i en 1826 (A. Ch. Phys. 31, 108) utgiven avhandling benämnde en av *Unverdorben* 1924 och honom själv ur franskt kolofonium isolerad syra *pininsyra*.

<sup>2)</sup> Bristen på material av det förra slaget har omöjliggjort att slutligen fastslå, huruvida icke här i själva verket, trots det avvikande analysresultatet, identitet mellan dessa båda par av oxidationsprodukter föreligger.

### Gruppen B: kolofonsyror.

Dessa förekomma i kolofonium eller bildas vid fortsatt, svagare eller starkare upphettning vid kolofoniumbildningen resp. destillation och äro på denna grund av två olika slag, vilka kunna benämnas *isopimarsyror*<sup>1)</sup> och *abietinsyror*<sup>2)</sup>:

I. *Isopimarsyrorna* ingå i alla kolofoniumsorter och bilda näst de sapinsyror av kategorin I, som ovan kallats *isopininsyror*, huvudbeståndsdelarna av kolofoniet. De uppkomma ur sapinsyror vid en temperatur understigande den högsta vid kolofoniums framställning använda värmegraden 200° C. Hit hör den av *Ruzicka* och *Jules Meyer*<sup>3)</sup> i mycket gott utbyte (omkring 45 %) i högvakuum (under 1 mm tryck) erhållna destillationsprodukten ur amerikanskt handelskolofonium (smp. c. 158°;  $[\alpha]_D$  i alkohol —68 till —69. Denna syra upptager vid katalytisk hydrering successivt 2 och 4 atomer väte. Antagligen samma syra har jag erhållit vid direkt omkristallisering av ett amerikanskt kolofonium och ur galipot. Hit höra vidare de av *Knecht* och *Hibbert* ovan anförda „d- och l-pimarsyrorna“.

Samtliga dessa syrors vridningsförmåga minskas resp. övergår i inaktivitet vid destillation resp. längre upphettning. *Knechts* och *Hibberts* isopimarsyror oxideras självmant i luft.

II. *Abietinsyrorna* bildas vid upphettning av sapinsyrorna vid ännu högre temperatur än den isopimarsyrorna uppkomma vid, såsom genom destillation vid c. 19 à 20 mm vakuum eller med överhettad vattenånga. Hit höra abietinsyra av *Levy* och *Johansson*, pinabietinsyra av *Aschan*. Smältpunkten är hög och ligger för hittills kända abietinsyror nära 200°. Natriumsalterna äro mycket svårslösliga i kallt vatten, nästan olösliga i överskjutande sodalösning. Ammoniumsalterna

<sup>1)</sup> Benämningen *isopimarsyror* har upptagits på grund av att *Knecht* och *Hibbert* [Journ. Soc. of Dyers and Colorists **35**, 221 (1919); jfr. ibid. **37**, 221 (1922)] ur franskt resp. amerikanskt kolofonium framställt två s. k. „pimarsyror“ (lävo- och dextro-), som äro väl karakteriserade och äga samma smältpunkt 161° och samma vridning  $a_D = -80^\circ$  resp.  $+80^\circ$  och som äro *isomera* med *Vesterbergs* motsvarande syror.

<sup>2)</sup> Beteckningen *abietinsyror* behöver ej närmare motiveras.

<sup>3)</sup> Helv. Acta V, 3, p. 315 (1922).

äro i kall utspädd lösning så gelatinösa att de icke kunna flyta ut ur kärlet.

Abietinsyrorna upptaga vid katalytisk hydrering också vid 70—80° i närvaro av palladium eller platina *endast 2 atomer väte*. Huruvida de båda kolofonsyregruppernas förmåga att upptaga antingen högst 4 eller högst 2 atomer väte möjligen kan utgöra en säker grundval för åtskillnad mellan isopimarsyror å ena och abietinsyror å andra sidan och även för de andra grupperna av hartssyror är ännu förtidigt att avgöra, men är detta förhållande nu redan föremål för mina undersökningar.

### Gruppen C: Sylvinsyror.

Dessa bildas som nämnt genom kemisk inverkan på hartssyrorna av grupperna A. och B. Även här kunna tvänne undergrupper särskiljas, nämligen *verkliga sylvinsyror* och *isosylvinsyror*.

I. *De egentliga sylvinsyrorna*, vilkas bildning motsvarar t. ex. pinens övergång i dipenten, terpinen o. s. v., uppkomma enligt *Wienhaus*<sup>1)</sup>, då särskilda hartssyror, t. ex. pimarsyror, abietinsyror o. s. v., påverkas av mineralsyror, såsom saltsyra och svavelsyra och därvid isomeriseras till dubbelt omättade syror<sup>2)</sup>. Dessa egentliga sylvinsyror addera metallkatalytiskt 4 väteatomer. De äro relativt högt smältande och kunna vid permanganatoxidation i utspädd alkalisk lösning upptaga 4 hydroxylgrupper och bilda *tetrahydroxihartssyror* med sammansättningen  $C_{19}H_{29}(OH)_4 \cdot CO_2H$ .

II. *Isosylvinsyror*. Dessa, som bildas vid avspjälkning av halogenväte eller vatten ur andra hartssyror, halogenväteadditionsprodukter, äro endast föga bekanta, till en del kanske även identiska med de beständigare av de egentliga sylvinsyrorna.

Omstående tabell ger en mera sammanträngd bild av det föreslagna indelningssystemet:

<sup>1)</sup> Enligt ett autoreferat av ett föredrag i *Hauptvers.* d. Vereins deutsch. Chem. i Stuttgart 1921 (Sonderabdr. ur „Zellulose-Chemie“, Beilage zu Der Papierfabrikant).

<sup>2)</sup> Här gör *Wienhaus* ej någon åtskillnad mellan 2 dubbelbindningar och 1 dylik samt 1 cyklopropanbindning, vilka i vissa fall kunna reagera lika.

Beteckning	Luftbeständighet	Katalytisk additionsförmåga	Löslighet i organ. solv.	Smältpunktens läge
<b>A. Nativa hartssyror:</b> Motsvara Köhlers naturliga hartssyror. <i>I. Pimarsyror:</i> (Vesterberg). <i>II. Sapinsyror:</i> <i>1) Pinisyror:</i> (i oupphetad kåda). <i>2) Isopinisyror:</i> (i svagare upphettat kolofonium).	Beständiga Mycket obeständiga Mycket obeständiga	Upptaga endast 2H (Pt-svart-katalys). Obekant Obekant	Svärlösliga Lätt lösliga Lätt lösliga	Hög Låg Låg
<b>B. Kolofonsyror:</b> Bildas vid upphettning av sapinsyror. <i>I. Isopimarsyror,</i> vid ca 200°. Omlägras lätt vid starkare upphettning. <i>II. Abietinsyror,</i> vid ca 250°. Omlägras ej vid vidare upphettning (men kunna optiskt förändras).	Obeständiga Obeständiga	2H och 4H upptagas hos en del syror successivt Endast 2H och Br <sub>2</sub> upptagas, däremot 2HBr	Ganska lösliga (lätt vid kokning) Ganska svårösliga (också vid kokning)	Medelhög smp. (ca 150—160°) Hög (närmare 200°).
<b>C. Sylvinsyror:</b> Bildas ur andra hartssyror vid kemisk inverkan. <i>I. Egentliga sylvinsyror,</i> av starka mineralisyror (Wienhaus). <i>II. Isosylvinsyror,</i> vid avskj. av Hlg-väte eller vatten ur andra syror motsv. additionsprodukter.	Beständiga Obekant	Upptaga 4H och 4(OH) Obekant	Relativt svårösliga Lättlösliga	Ganska hög Låg

Anm. Uppgifterna i tabellen hänföra sig endast till de bättre undersökta lederna av grupperna (se texten ovan). Särskilt kan nämnas, att den för indelningen så viktiga väteadditionen tillsvidare endast är otillfredsställande undersökt. Sapinsyrorna och isosylvinsyrorna äro ännu så gott som alldeles obekanta.

## Om ytspänningen i natriumoleatlösningar.

Förelöpande meddelande lämnat vid Kemiska sällskapets i Åbo möte den 22 nov. 1923.

Av *Per Ekwall*.

Till följd av en av *E. B. Millard*<sup>1)</sup> nyligen offentliggjord artikel angående ytspänningen i tvällösningar, vari denne anmäler om sin avsikt att utföra mätningar, vilka i viss mån tangera det arbete, varmed jag under senaste tid varit sysselsatt, ser jag mig föranlåten att redan nu publicera en del av de resultat, till vilka detta arbete lett.

Vid utförandet av de i denna uppsats relaterade ytspänningsmätningarna har jag använt mig av en stalagmometer och i ett par fall av en viscostagonometer. Båda dessa av *I. Traube* införda apparater äro synnerligen ägnade för en snabb undersökning av ytspänningen. De värden på denna, som med dem erhållas, äro ingalunda absoluta, fastmer giva olika apparater något olika värden. Mätningarna med en och samma apparat äro dock inbördes fullt jämförbara, om försöksbetingelserna hållas konstanta. Båda äro som känt något modifierade dropppipetter; med stalagmometern bestämmes antalet droppar som bildas, då en bestämd volym av en vätska får utträda ur densamma, med viscostagonometern åter volymen av en droppe. Ur dessa droppantal kan så den relativa ytspänningen beräknas enligt formlerna:

$$\delta_x = \frac{(Dr \cdot t)_{H_2O} \cdot d}{(Dr \cdot t)_x} \cdot \delta_{H_2O} \text{ dyn/cm}$$

resp.

$$\delta_x = \frac{(Dr \cdot t)_x}{(Dr \cdot t)_{H_2O} \cdot d} \cdot \delta_{H_2O} \text{ dyn/cm}$$

I dessa beteckna  $(Dr \cdot t)_{H_2O}$  och  $Dr \cdot t_x$  vattnets resp. den undersökta lösningens droppantal,  $d$  lösningens spec. vikt, och

<sup>1)</sup> E. B. Millard: Journ. Industr. & Engin. Chem. 15, s. 810 (1923).

$\delta_{H_2O}$  vattnets ytspänning i dyn/cm. Värdena på denna senaste hava tagits ur Landolt-Börnstein.

Ytspänningens förändring med koncentrationen.

De högre fettsyroras alkalisalter nedsätta som känt i mycket hög grad vattnets ytspänning gentemot luft. Sambandet mellan ytspänningsnedsättningens storlek och tvålkoncentrationen har varit föremål för flere ingående undersökningar. *E. E. Walker*<sup>1)</sup>, som stalagmometriskt bestämt ytspänningen i lösningar av flera fettsyrate natriumsalter, har funnit, att denna till en början minskas långsamt då koncentrationen stiger, men därpå mycket hastigt, för att slutligen nå ett minimum och vid ytterligare koncentrationsökning åter tilltaga något. Ett dylikt förhållande har han påvisat för natriumstearat, -palmitat, -myristat och -laurat. *White* och *Marden*<sup>2)</sup> som uppmätt ytspänningen i natriumstearat och -palmitat lösningar medels den kapillära stighöjdsmetoden, hava ej iakttagit något minimum vid högre koncentrationer. Icke heller *Narayan* och *Subrahmanyam*<sup>3)</sup> ha kunnat konstatera något sådant. Tvärtom ha de funnit, att ytspänningen i koncentrerade natriumoleat- och natriumricinoleatlösningar är praktiskt konstant inom ett rätt vidsträckt koncentrationsområde. Vid större utspädningar förändras ricinoleatlösningarnas ytspänning med koncentrationen enligt en hyperbolisk kurva. Även vid dessa mätningar har kapillar-metoden använts.

Undertecknad har utfört mätningar av ytspänningen i olika koncentrerade natriumoleatlösningar och äro resultaten sammanställda i tabell I och II. Värdena i tabell I hava uppmätts med stalagmometer, de i tabell II med viscostagonometer; samma oleatlösningar ha använts i båda mätningsserierna. Lösningarna voro beredda av ett natriumoleat-preparat från Kahlbaum, vilket vid analys visat sig innehålla 93,6 % natriumoleat och 6,4 % vatten.

Ytspänningens förändring med koncentrationen är framställd grafiskt i fig. I.

1) *E. E. Walker*: Journ. Chem. Soc. 119, s. 1521 (1921).

2) *White & Marden*: Journ. phys. Chem. 24, s. 617 (1920).

3) *Narayan & Subrahmanyam*: Phil. Mag. 43, s. 663 (1922).

Tabell I. Ytspänningen i natriumoleatlösningar uppmätt med stalagmometer, vattenvärde 50,55 vid 15°.

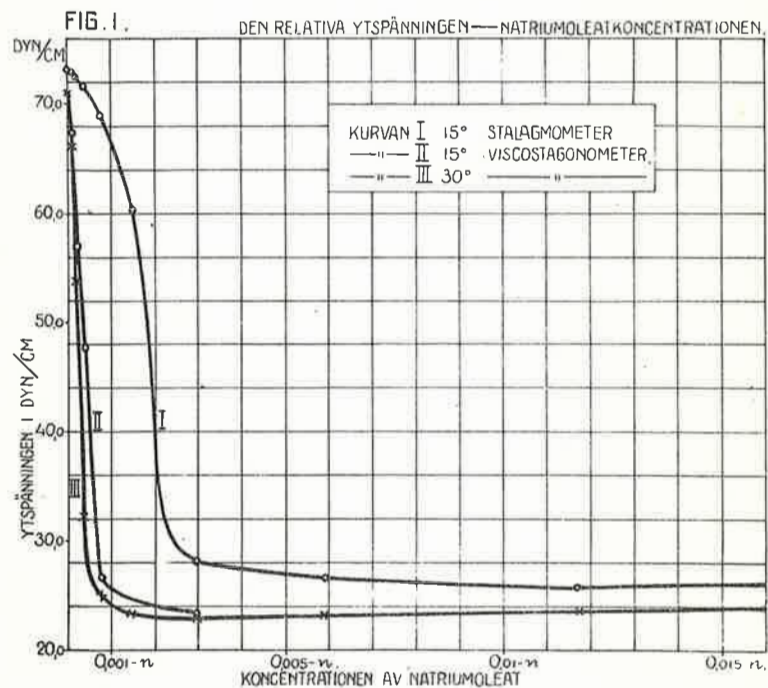
Na-oleat konc.	Spec. vikt	Dropttal	Rel.ytsp. dyn/cm
Temperatur 15°			
0,0001-n	1,000	50,6	73,1
0,0002-n	1,000	51,0	72,55
0,0004-n	1,000	51,6	71,7
0,0008-n	1,000	53,7	68,9
0,0015-n	1,000	61,5	60,25
0,0029-n	1,000	131,5	28,2
0,0059-n	1,000	138,5	26,7
0,0117-n	1,000	143,6	25,75
0,0234-n	1,000	141,9	26,1
0,0468-n	1,001	141,6	26,15

Tabell II. Ytspänningen i natriumoleatlösningar uppmätt med viscostagonometer, vattenvärde vid 15° 121,0, vid 30° 114,0.

Na-oleat konc.	Spec. vikt	Dropttal	Rel. ytsp. dyn/cm	Temperatur 30°		Temperatur 15°			
				Spec. vikt	Dropttal	Rel. ytsp. dyn/cm	Spec. vikt	Dropttal	Rel. ytsp. dyn/cm
0,0001-n	0,997	105,9	66,2	1,000	111,4	67,4	—	—	—
0,0002-n	0,997	86,3	53,95	1,000	101,3	56,95	—	—	—
0,0004-n	0,997	51,4	32,15	1,000	77,8	47,7	—	—	—
0,0008-n	0,997	40,0	25,0	1,000	55,4	26,6	—	—	—
0,0015-n	0,997	37,4	23,4	—	—	—	—	—	—
0,0029-n	0,997	37,0	23,15	1,000	38,6	23,35	—	—	—
0,0059-n	0,997	37,2	23,25	—	—	—	—	—	—
0,0117-n	0,997	37,6	23,5	—	—	—	—	—	—
0,0234-n	0,997	38,8	24,25	—	—	—	—	—	—
0,0468-n	0,998	39,4	24,65	—	—	—	—	—	—
0,0936-n	0,998	40,3	25,2	—	—	—	—	—	—

De ur tabell I och II tagna kurvorna överensstämja icke fullständigt med varandra, vilket åtminstone delvis beror på, att de med viscostagonometern erhållna värdena ange den statiska ytspänningens storlek, under det att med stalagmometern den dynamiska ytspänningen uppmätts. I stort sett är dock kurvornas förlopp detsamma. Gemensamt för båda serierna

är, att redan mycket små mängder natriumoleat äro tillräckliga att avsevärt nedsätta vattnets ytspänning. Med växande koncentration sjunker ytspänningen hastigt till ett minimum för att sedan åter visa en svagt stigande tendens. Den oleatkoncentration, som åstadkommer den starkaste sänkningen av ytspänningen, är emellertid enligt mätningarna med stalagmometer ung. 0,012-n, men enligt de med viscostagonometer betydligt



lägre c:a 0,003-n. Dessutom har kurvan I för stora utspädningar ett annat förlopp än II och III, i det att ytspänningen enligt denna till en början sjunker mycket långsammare än enligt de senare.

Den med stalagmometer erhållna kurvan för ytspänningens förändring med natriumoleatkoncentrationen har ett förlopp, som är fullständigt analogt med de av Walker<sup>1)</sup> för natriumstearat, -palmitat, -myristat, och -laurat angivna kurvorna. Om det för dessa fem fettsyra-salter iakttagna ytspänningsminimet

<sup>1)</sup> loc. cit.

verkligen har en reell existens, eller om detsamma endast beror på den använda mätningmetoden, kan ännu icke avgöras.

Inverkan av natriumhydroxid och oljesyra på ytspänningen i natriumoleatlösningar.

Det har länge varit känt, att alkali och svaga syror alkalisalter öka tvålens ytspänningsnedsättande verkan gentemot neutrala mineraloljor såsom bensen och petroleum. Undersökningar i denna riktning ha bl. a. utförts av Shorter och Ellingworth<sup>1)</sup>, Elledge och Isherwood<sup>2)</sup>, och nu senast av Millard<sup>3)</sup>.

Däremot synas nämnda föreningars verkan på ytspänningen gentemot luft icke vara så noga undersökt. White och Marden<sup>4)</sup> nämna om, att de konstaterat, det natriumkarbonat höjer natriumstearat, och -palmitatlösningars ytspänning, och Botazzi och Wictorow<sup>5)</sup> hava redan 1910 gjort en iakttagelse, som tyder på en likadan verkan av natriumhydroxid. De sistnämnda undersökte de förändringar, som ytspänningen undergick då till en lösning innehållande oljesyra, erhållen genom hydrolys av tvål, bestående huvudsakligen av natriumoleat, småningom droppades 0,1-n natriumhydroxidlösning. Det visade sig, att ytspänningen härvid till en början minskades, men sedan vid ytterligare tillsatts av alkali, åter steg. Då försöket emellertid icke utfördes kvantitativt, varken den ursprungliga oljesyrehalten eller de olika lösningarnas koncentrationer voro exakt bestämda, kunde genom detta försök icke fastställas om ytspänningsminimet förekom i en lösning innehållande ekvivalenta mängder natriumhydroxid och oljesyra eller möjligen i en med ett överskott av någondera.

Genom en serie försök, vid vilka varierande mängder natriumhydroxid tillfördes natriumoleatlösningar av olika koncentrationer, konstaterade jag, att tillsatsen av lut verkligen minskar tvålens ytspänningsnedsättande förmåga. Då lutkoncentrationen växer,

<sup>1)</sup> Shorter & Ellingworth: Proc. Roy. Soc. 92 A s 231 (1916).

<sup>2)</sup> Elledge & Isherwood: Journ. Industr. Engin. Chem. 8 s 793 (1916).

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> loc. cit.

<sup>5)</sup> Botazzi & Wictorow: Atti d. Real. Acad. d. Lincei 19 s 659 (1910). Ref. Koll. Zeitschr. 8 s 222.

ökas denna verkan till en början, men efter ett maximum börjar den åter vid ytterligare luttillsats att avtaga. Emellertid ernåddes i alla undersökta fall den maximala verkan på ytspänningen med genomgående mycket små natriumhydroxid-koncentrationer, varför jag ansåg det möjligt, att ytspänningsförändringarna stode i samband med ett av luten förorsakat tillbakaträngande av hydrolysen.

*Mc Bain* <sup>1)</sup>, vars ingående undersökningar till väsentlig del klarlagt isynnerhet de mera koncentrerade tvållösningarnas konstitution, har påvisat, att hydrolysggraden i dessa är mycket mindre, än man tidigare varit benägen att tro. Först vid en utspädning till 0,1-n, då jämsides med kolloidala partiklar även molekylärdispers tvål börjar uppträda, ökas t. ex. i en natriumpalmitatlösning hydrolysggraden till över 1 %. Därefter stiger den vid ytterligare utspädning rätt hastigt, men har i en 0,01-n lösning dock icke nått högre än till ca 7 %. *Mc Bain* har även konstaterat, att ett alkaliöverskott av 3—4 % av tvålhalten redan är tillfyllest att fullständigt undertrycka hydrolysen i en 0,1-n natriumpalmitatlösning. Däremot förmår icke ens ett 100 % överskott av palmitinsyra fullständigt tillbakatränga nämnda lösnings hydrolys.

Jag har ansett det vara av intresse, dels att närmare undersöka de förändringar, som ytspänningen undergår vid tillsats av ett natriumhydroxid- resp. oljesyreöverskott till natriumoleatlösningar, dels att jämsides bestämma hydrolysggraden i sådana lösningar.

Lösningar innehållande fri oljesyra har jag berett sålunda: Till en utvägd mängd oljesyra fogades natronlut, dock ej så mycket, att all syra neutraliserades. Luten, som var fullständigt karbonatfri, hade beretts genom upplösning av metalliskt natrium i alkohol, utspädning med vatten och bortkokande av alkoholen. Till natriumoleat-oljesyreblandningen fogades urkokt destillerat vatten i önskad mängd och omskakades därpå kraftigt i flere timmar med skakmaskin. Därigenom erhöles en emulsion av oljesyra i natriumoleatlösning, stabiliserad genom den närvarande tvålen. Dessa emulsioner som allt efter koncentrationen sågo

<sup>1)</sup> *Mc Bain*: Journ. Chem. Soc. 1911 s. 191; 1912 s. 2042; 1914 s. 417, s. 957; 1918 s. 825. Journ. Amer. Chem. Soc. 42 s. 426 (1920) o. s. v.

ut som starkt vattenblandad till starkt gräddhaltig mjölk, voro rätt beständiga. Då de fingo stå ett dygn, steg upp till ytan en gräddliknande produkt, sannolikt bestående av en oljesyre-rikare emulsion. Vid omskakning försvann denna åter. Ännu efter en tidrymd av 4—5 veckor hade separeringen icke fortskridit desto längre.

Av de sålunda beredda lösningarna har genom tillsättande av lut och destillerat vatten framställts lösningar med olika koncentrationer av natriumoleat och oljesyra.

Ytspänningen i dessa lösningar har bestämts med en och samma stalagmometer, vars vattenvärde var 50,55. Temperaturen har hållits mellan 15° och 17°.

I samma lösningar och vid samma temperatur har härpå hydroxylionkoncentrationen bestämts elektrometriskt. Mätningarna utfördes enligt kompensationsförfarandet samt med stående vätgasblåsa och mot en mättad kalomelektrod. Ur de sålunda erhållna värdena har hydrolysggraden beräknats under antagande att hydroxylionkoncentrationen vore ett direkt mått på mängden hydrolyserad tvål.

*Tabell III.* Totalkoncentrationen av fri och bunden oljesyra = 0,0337-n. 16—17°.

NaOH i ekv. av tot.oljesyra	Na-oleat -n-	Fri oljesyra -n-	Fri NaOH -n-	Spec. vikt	Dropp tal	Rel. ytsp. dyn/cm	EK Milli volt	pH	OH-ionkonc.	Hydrolys graden %
0,1	0,00337	0,0303	—	0,999	94,7	38,90	—	—	—	—
0,3	0,0101	0,0236	—	0,999	130,3	28,30	—	—	—	—
0,4	0,0135	0,0202	—	1,000	137,3	26,85	698,5	7,79	$4,2 \cdot 10^{-7}$	0,003
0,5	0,0169	0,0169	—	1,000	139,2	26,50	738,1	8,47	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,01
0,6	0,0202	0,0135	—	1,000	138,4	26,70	783,4	9,26	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,06
0,7	0,0236	0,0010	—	1,000	136,4	27,05	—	—	—	—
0,8	0,0270	0,0067	—	1,000	135,0	27,35	831,6	10,10	$8,5 \cdot 10^{-5}$	0,32
0,9	0,0303	0,0034	—	1,000	131,9	28,15	—	—	—	—
1,0	0,0337	—	—	1,001	112,1	32,95	855,0	10,51	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,65
1,1	"	—	0,0034	1,001	109,0	33,90	905,0	11,20	$1,1 \cdot 10^{-3}$	—
1,3	"	—	0,0101	1,001	109,3	33,80	938,9	11,96	$6,2 \cdot 10^{-3}$	—
1,5	"	—	0,0169	1,001	109,8	33,65	946,3	12,09	$8,3 \cdot 10^{-3}$	—
2,0	"	—	0,0337	1,002	110,8	33,40	968,3	12,47	$2,0 \cdot 10^{-2}$	—



tillföres, så minskas ytspänningen hastigt, som att vänta är, då ju koncentrationen av den ytaktiva tvålen ökas. Men denna minskning fortsätter icke ända tills all oljesyra överförs i oleat, utan börjar ytspänningen, efter att ha passerat ett minimum, åter att stiga med ytterligare ökning av natriumoleat- resp. minskning av oljesyrekoncentrationen, och stiger den allt hastigare ju närmare „neutralpunkten“ man kommer. Då denna har uppnåtts, då lösningen alltså innehåller ekvivalenta mängder natriumhydroxid och oljesyra, visar den en ytspänning, som är betydligt högre än vid ytspänningsminimet. Då natriumhydroxid ytterligare tillföres och således kommer att finnas i överskott, stiger ytspänningen yttermera, når slutligen ett maximum och börjar därefter åter avtaga.

Räknad i ekvivalenter av den totala oljesyremängden är den natriumhydroxidtillsats, vilken visar den största ytspänningsnedsättande verkan, mindre ju högre koncentration lösningen har. Det motsatta gäller om de absoluta tvålkoncentrationerna i de lösningar, i vilka ytspänningsnedsättningen är som störst.

Det natriumhydroxidöverskott, räknat i ekvivalenter av förhandenvarande oleat, som verkar mest stegrande på den „neutrala“ lösningens ytspänning, är större ju lägre tvålkoncentration lösningen har. Men de absoluta lutkoncentrationerna, som ha denna verkan äro i alla tre serierna ungefär lika höga, nämligen mellan 0,002- och 0,004-n.

Den relativa ytspänningens förändring vid natriumhydroxid-tillsats till oljesyrelösningar är grafiskt åskådliggjord i fig. 2.

Ovan relaterade försök utgöra sålunda en bekräftelse på *Botazzi's* och *Wictorow's* iakttagelse, att ytspänningen går genom ett minimum, då oljesyran i en lösning successivt överföres i natriumoleat, men de visa även, att det icke är den neutrala tvålen, som har den starkaste ytspänningsnedsättande verkan, utan att denna är förhanden i en lösning innehållande ett avsevärt överskott fri oljesyra.

De i tabell VI sammanställda data belysa yttermera denna omständighet.

Av denna tabell, liksom av hela försöksserien, framgår, att ett visst oljesyreöverskott starkt ökar natriumoleatets nedsättande verkan på ytspänningen (Nr. 1—4). Blir detta överskott alltför stort har det emellertid alldeles motsatta verkningar (Nr.

Tabell VI. Dropptalet i natriumoleatlösningar med och utan oljesyreöverskott.

Nr.	Na-oleat konc.	Konc. av fri oljesyra	Dropptal
1	0,001 -n	—	96,1
2	0,001 -n	0,001 -n	106,4
3	0,0169-n	—	114,8
4	0,0169-n	0,0169-n	139,2
5	0,0034-n	—	120,7
6	0,0034-n	0,0034-n	94,7

5—6). Något bestämt förhållande mellan natriumoleat och fri oljesyra, vid vilket verkan på ytspänningen vore som störst, har icke kunnat fastställas utan varierar detta förhållande med lösningens tvålhalt, så att ju lägre denna är, desto mindre är även det verksammaste oljesyreöverskottet.

Om vi här hava att göra med för alla tvålar gemensamma egenskaper, är svårt att förutsäga. Därpå tyder emellertid t. ex. *Schrauth's*) iakttagelse, att en tillsats av fri ricinoljesyra till ricinolja- och talgtvål starkt ökar dessas skumförmåga.

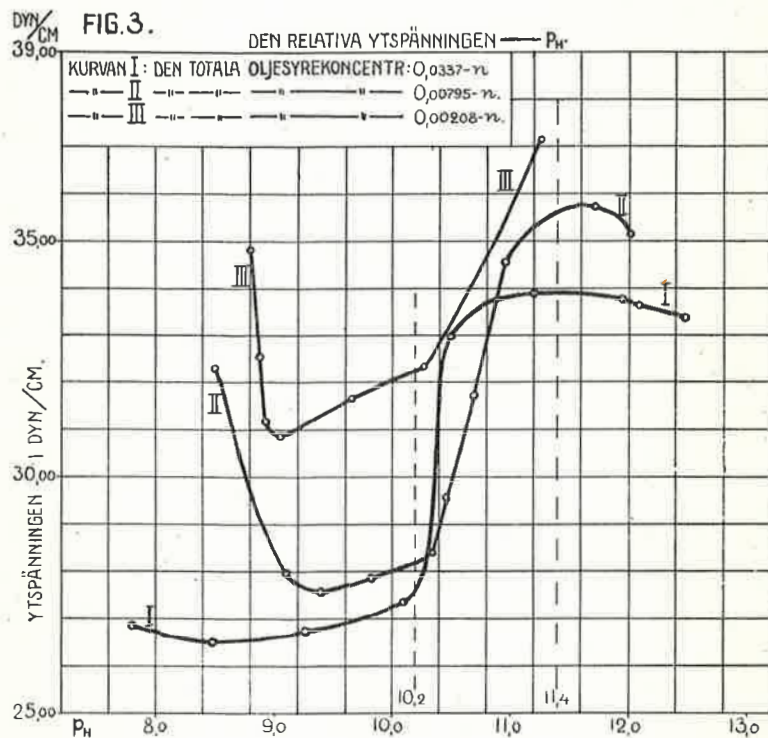
De ur de uppmätta hydroxylionkoncentrationerna beräknade hydrolysgraderna äro mycket låga för alla undersökta lösningar, men i intet enda fall har dock hydrolysen helt och hållet tillbakaträngts av oljesyreöverskottet, ej ens av ett 230 % sådant. Däremot har även det minsta tillsatta lutöverskottet, 10 %, varit tillräckligt att fullständigt undertrycka densamma.

Något direkt samband mellan hydrolysgraden och ytspänningsförändringarna har icke kunnat påvisas, men mellan de senare och hydroxylionkoncentrationen kan ett sådant skönjas. I alla tre serierna ha de lösningar, i vilka en starkare minskning av den ytspänningsnedsättande verkan konstaterats, ett  $p_H$  av ca. 10,2—10,5. Även de lösningar, i vilka alkaliöverskottets stegrande inverkan på ytspänningen är som störst, ha alla ungefär samma hydroxylionkoncentration, nämligen  $p_H$  11,3—11,7, något som ju kunde väntas, då natriumhydroxidkoncentrationen i dem är så gott som densamma.

) *Schraut*: Seifensiederztg 1914 s. 991.

Om dessa iakttagelser hava en allmännare giltighet, eller om de blott bero på den relativt ringa variationen i de undersökta lösningarnas koncentrationer, 0,034—0,002-n, återstår att undersöka.

Sambandet mellan ytspänningen och hydroxylionkoncentrationen är åskådliggjort i fig. 3.



Undersökningen fortsattes. Jämsides med bestämningen av de förändringar, som ytspänningen undergår till följd av olika inflytelser, göres försök att så kvantitativt som möjligt följa eventuella förändringar i lösningarnas konstitution, speciellt vad hydroxylionkoncentrationen och det kolloidala tillståndet beträffar. Undersökningen kommer att utsträckas även till övriga högmolekylära fettsyroralkalisalter.

Åbo Akademi. Kemiska institutet.

## Den kemiska stabiliteten hos sprängämnet tetryl.

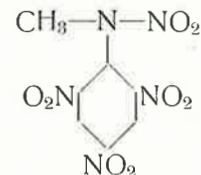
Meddelande från Kemiska laboratoriet vid Försvarsministeriets Fälttygmästardepartement, lämnat vid Kemistsamfundets möte den 10 okt. 1923.

Av Bertil Nybergh.

I.

Föreliggande undersökning föranleddes av en egendomlig förändring som sprängämnet tetryl vid lagring hade undergått. Varan, som torde varit av tyskt ursprung, hade för större säkerhets skull försänts våt<sup>1)</sup>, inpackad i tillslutna lådor beslagna med galvaniserad plåt, lödd med blylod. Då en av lådorna öppnades, befanns den innehålla starkt guldfärgad vätska ovanpå tetrylmassan och denna, som annars äger ljusgul färg, var starkt brunfärgad närmast metallytorna ända till ett avstånd om 10—15 cm från sidorna. En del övriga lådor från samma parti voro nästan torra och till det yttre mindre förändrade. En brun zon närmast plåtsidorna kunde dock även här iakttagas.

Tetryl är ett enhetligt kemiskt ämne, tetranitrometylanilin eller riktigare uttryckt trinitrofenylmetylnitramin.<sup>2)</sup>



<sup>1)</sup> Jfr de tyska förordningarna för järnvägstransport, *Escales*, Explosivstoffe, VI, (Nitrosprengstoffe) s. 430.

<sup>2)</sup> Litteratur: *van Romburgh*, Jahresb. 1883, *Mertens*, Ber. 19, 2126 (1886); *Langenscheidt*, Zeitschr. für d. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen. 1912, 445; *Flürsheim*, samma tidskr. 1913, 184, *Stettbacher*, samma tidskr. 1919, 89 *Knowles*, Jouru. Ind. Engh. Ch. 12, 246 (1920) *Zeitschr. für d. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen*. 1920, 237, *Marsh*, samma tidskr. 1923, 32, 53. ävensom *Escales*, Explosivstoffe, VI (Nitrosprengstoffe) 368, VII, (Initial-explosivstoffe) 247; *Stettbacher*, Schiess- u. Sprengstoffe (1919) s. 199; *Kast*, Spreng- u. Zündstoffe (1921) 275.

Detta sprängämne framställes tekniskt genom nitrering av dimetylanilin, förut upplöst i svavelsyra. Reaktionen, som innefattar såväl nitrering som oxidering, förlöper glatt, med 87 % utbyte, men är ej utan fara på grund av sin häftighet. Produkten tvättas med vatten och alkohol, i vilka den är svår-löslig. I vissa fall tillkommer ytterligare en omkristallisering av benzol. — Ren tetryl visar Smp 131,5° (andra 129—130°) men torde den tekniskt rena produkten sällan överstiga 128°. På huden verkar den giftigt och dess ångor orsaka häftig huvudvärk, vilket även under detta arbete iakttagits.

Tetrylen, det högst nitrerade av de i sprängtekniken brukliga, egentliga nitroföreningarna, är ett starkt sprängämne, med mycket hög detonationshastighet (i pressad form sp. v. = 1,63, d. h. = 7215 m/sek.), vilket tillika med dess relativa känslighet skaffat det en stor användning främst som säker „detonator“, eller överförare av knallhattens energi på själva sprängämnet.

Om tetrylens kemiska karaktär är känt att den vid behandling med *alkalier* sönderfaller sålunda att bindningen mellan nitraminkvävet och benzolkärnans kolatom uppspjälkes och ett salt av *pikrinsyra* bildas.<sup>1)</sup> Att samma spjälkning även åstadkommes av sodalösning antyder att tetrylen är känslig även för mindre OH-ionkoncentration. — Åsikterna därom huruvida tetrylen bör tillmätas neutral eller sur karaktär äro delade. A priori vore ju, med hänsyn till det stora antalet nitrogrupper, den senare möjligheten tänkbar. Så yttrar ännu 1917 *Escales*<sup>2)</sup> stödande sig på *Langenscheidts* arbeten, att även ren tetryl visar ett syretal i vattensuspension (10 g i 50 cm<sup>3</sup>—0,2 n/10 NaOH) en följd av en ringa löslighet i detta ämne. Däremot beskrives föreningen av *Kast*<sup>3)</sup> och *Stettbacher*<sup>4)</sup> som neutral. Den senare anser att en från framställningen kvarbliven rest av svavelsyra kunnat orsaka de syretal man erhållit samt anför dessutom att vid kokning av tetryl i vatten en ringa mängd pikrinsyra skulle bildas. — *Knowles*<sup>5)</sup> åter påpekar i en undersökning, där tetrylens tekniska rening behandlas, att den råa tetrylen i vissa fall, då orent dimetylanilin

<sup>1)</sup> Tetrylen uppvisar härvid en likhet med nitrofoluidinernas förhållande.

<sup>2)</sup> Initialexplosivstoffe, (1917) 274.

<sup>3)</sup> <sup>4)</sup> <sup>5)</sup> l. c.

använts, innehåller små mängder *tetranitrofenylmetylnitramin* (m-nitrotetryl). Detta ämne meddelar tetrylen en instabilitet isynnerhet i värme och spjälkes redan av vatten till (sur) oxi-tetryl, av alkalier och soda till stryfninsyra. *Knowles* anser reningen säkrast utföras med sodalösning, ehuru härvid även tetrylen något förstöres. — Jag återkommer senare till denna även av mig använda reningsmetod.

Dock synes som om själva tetrylens kemiska egenskaper och de följer dessa medföra för stabiliteten vid användningen, ej vunnit tillräckligt beaktande. Då vid klarläggandet av orsakerna till tidigare nämnda tetrylpartis förstöring synpunkter av såväl teoretiskt som praktiskt intresse framkommit, må undersökningen här i korthet refereras.

Till först undersöktes lösningen och den orena tetrylmassan i lådan.

Lösningen, vilken var starkt gulfärgad, filterades och titrerades.

50 cm<sup>3</sup> erfordr. för neutralisering 3,3 cm n/10 NaOH, 20 cm<sup>3</sup> indunstades till 5 cm<sup>3</sup>s volym och provades med kaliumacetat. Härvid utföll de karakteristiska svårlösliga kaliumpikratkristallerna; med ammoniakalisk kopparsulfatlösning erhöles omedelbart grön fällning (åtskillnad från stryfninsyra).

En sönderdelning under inverkan av vattnet har sålunda ägt rum, synbarligen liknande den under kokning iakttagna. Något överraskande vore det dock, att denna inträtt redan vid vanlig temperatur och i relativt stor utsträckning. Beaktas emellertid lokaliseringen av den bruna zonen närmast lådans sidor, framstår möjligheten av en inverkan av metallerna, ehuru en sådan ej tidigare blivit uppmärksammas<sup>1)</sup>.

Halten av metaller, som på grund av explosionsfara ej kunde genom föraskning exakt bestämmas, erhöles så: 100 g oren tetryl tvättades 3 ggr med vatten. Filtraten, som gävo reaktion på *zink*, men ej på järn eller bly, indunstades, avrycktes med svavelsyra, varefter *zink* bestämdes som zinkammoniumfosfat. Härav erhöles 0,0220 g motsv. 0,0081 g Zn. — Vidare undersöktes en brun substans som kvarblivit vid omkristallisering ur benzol av den orena tetrylen (vars smp var 125°). Genom extraktion i Soxhletsapparat avlägsnades all tetryl (ur 600 g erhöles 5 g). Sedan föraskades

<sup>1)</sup> *von Herz* (Z. Schiess u. Sprengstoffw. 1919, 101, 155.) meddelar att tetryldetonatorn i en våt handgranat, fylld med trinitrotoluol-kaliumnitrat, mörknat och förstörts. Hans förklaringar härför — reduktion genom elektriska lokalströmmar och diazotering genom likaså reducerat kaliumnitrat — äro liksom formlerna, väl sökta och mindre sannolika. Den enkla möjligheten att våt tetryl med metall kunde giva pikrat har alls ej beaktats.

0,9000 g försiktigt, varvid nitrösa gaser avgick. I askan (0,7030 g) ingick 3 % föroreningar (sand) samt 40 % PbO, 1,4 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> och c:a 5 % ZnO (blyet bestämt som sulfat, järnet som oxid, zinken s. o.). — Det benzol-olösliga kan spjälkas med svavelsyra, varefter svag reaktion på pikrinsyra erhålles. Förmodligen ingår dock även annat än pikrater; detta kan dock klargöras först sedan större mängder av ämnet på konstgjort väg framställts ur tetryl.

Dessa resultat, vilka antyda möjligheten för en bildning av metallpikrat under tetrylens förvaring, påkalla allvarlig uppmärksamhet. Känt är att metallpikraten, särskilt bly- och järnföreningarna, äro känsliga för stötar och friktion<sup>1)</sup> och att de därför i ogynnsamma fall kunna verka som oavsiktliga initaltändare på huvudmängden pikrinsyra. Tetrylen är f. ö. ännu känsligare vid tändning än sistnämnda sprängämne. Betingelserna för tetrylens sönderfall äro från denna synpunkt sett viktiga att lära känna.

Vid en sådan undersökning bör frågan om tetrylens sura karaktär först upptagas till prövning. Detta dels emedan syretalet är en av fordringarna vid bedömandet av renhetsgraden, och därför viktig att erfara före spjälkningsförsöken dels emedan en eventuell karaktär av syra skulle medföra möjligheterna för bildning av explosiva salter. — För att klagöra denna fråga utfördes ett större antal försök med varierande betingelser. Härvid användes:

- 1) Tetryl av olika renhetsgrad.
- 2) Olika mängder lösningsmedel.
- 3) Olika mängder tetryl.
- 4) Olika lösningsmedel.

Skulle syretalet bero på en löslig förorening borde det minska vid försöken med omkristalliserad tetryl samt vid användning av större mängd lösningsmedel, men stiga då större tetryl-mängd användes.

Om syretalet åter kunde tillskrivas sur karaktär hos tetrylen och vara beroende av dennas löslighet, borde en minskning vid rening under en viss grad ej vara möjlig. Syretalet borde i detta fall hållas konstant både vid ökning av mängden lösningsmedel och mängden tetryl. — Självfallet kunde bilden

<sup>1)</sup> *Kast*, Zeitschr. Schiess- u. Sprengstoffwesen 1911, 7, 31, 70. *Saposchnikoff*. samma tidskr. 1911, 184 (*Escales*, VI, 337 o. f.)

komplieras, t. ex. därav att föroreningen endast delvis vore löslig; härvid kunde dock en variation av lösningsmedlet lämna hjälp.

Vid försöken användes:

I. 2 ggr med vatten tvättad tetryl. (750 g oren tetryl (Smp 125°) uppvärmdes med 1 000 cm<sup>3</sup> vatten 1 tim. på vattenbad under omskakning, avfiltreras och torkas. Efter dubbel behandling (Smp 126—127°).

II. Under I nämnd vara omkristalliserad ur 3—4 ggr mängden benzol. Smp 128°.

III. Under I nämnd vara 2 ggr omkristalliserad ur alkohol Smp 128,5°.

IV. Under I nämnd vara behandlas i alkohol (50:400) med ett litet överskott 5 % vattenlösning av natriumkarbonat och kokades 30 min., varvid delvis spjälkning av tetrylen i amin och pikrat iaktogs. Den mörktbrunnröda lösningen avkyldes hastigt, den utkristalliserade tetrylen avfiltrerades och omkristalliserades först 2 ggr ur alkohol, Smp 127° sedan ytterligare 2 ggr Smp 129—130°.

V. Under II nämnd vara sålunda behandlad: 100 g tetryl löstes i 300 cm<sup>3</sup> aceton, varefter en tidigare titrimetriskt bestämd, för neutralisation erforderlig mängd NaOH/20 tillsattes. Tetrylen utfälldes med vatten och torkades. Smp 129°.

VI. Under IV nämnd vara fick stå 4 d. med vattenmängden i rumstemperatur under tidvis omskakning, filtrerades och titrerades.

Vid titreringen i vattenlösning förfors enligt en av *Langenscheidt* angiven metod<sup>1)</sup>, som något modifierades.

a gram tetryl kokas med b gram vatten i kolv med återloppskylare 1 tim. under tidvis omskakning<sup>2)</sup>. Lösningen avkyles till rumstemperatur och filtreras. Av filtratet tages 100 cm<sup>3</sup>, som titreras med alkoholisk n/20 NaOH med fenolfalein som indikator. — Den rena tetrylen innehåller spår av ett guldfärgat ämne som bildar starkt röda föreningar med alkali, och som i sig själv är en känslig indikator. Ett flertal polynitroföreningar giva karakteristiska färgreaktioner med alkali, och det har ansetts att härvid ett slags saltbildning äger rum t. ex. för trinitrobenzols vidkommande<sup>3)</sup> 4). I detta speciella fall anser jag det ej heller otänkbart att färgförändringen förorsakats av en polynitroförening, som kunde tänkas uppkommen t. ex. genom för långt gången oxidation av dimetylanilinet vid tetrylens framställning. — Att det

<sup>1)</sup> I. e. sant *Escales*. Nitrosprengstoffe 368.

<sup>2)</sup> Härvid förefinnes ju en möjlighet till pikrinsyrespjälkning (se sid. 92); denna är dock såsom jag senare skall visa obetydlig; kokningen företogs för att, där oren tetryl förelåg, få föroreningen extraherad i och för titrering. Det senaste tetrylpreparatet undersöktes även utan föregående kokning.

<sup>3)</sup> Ber. 27, 3 157 (1894).

<sup>4)</sup> *Meyer-Jacobson*, Lehrb. d. Org. Ch. II; 1, 574. — Stryfinsyrans salter äro gula. *Beilst.* II s. 925.

här synbarligen rör sig om en förorening och ej om saltbildning hos själva tetrylen antydes därav att de renaste preparaten ej kunna titreras utan särskild indikator tillsats.

**Syretal i vattenlösning.**

Serie	Tetryl-mängd	Vatten-mängd	NaOH/20 per 100 cm <sup>3</sup>	NaOH/20 per 10 g
I	10 g	200 cm <sup>3</sup>	1,3 cm <sup>3</sup>	2,6 cm <sup>3</sup>
	10 "	400 "	0,9 "	3,6 "
	10 "	600 "	0,8 "	4,8 "
	20 "	200 "	2,2 "	2,2 "
	30 "	200 "	3,4 "	2,3 "
II	10 g	200 cm <sup>3</sup>	0,55 cm <sup>3</sup>	1,1 cm <sup>3</sup>
	10 "	400 "	0,5 "	2,0 "
	10 "	600 "	0,4 "	2,4 "
	20 "	200 "	0,9 "	0,9 "
	30 "	200 "	1,0 "	0,6 "
III	10 g	200 cm <sup>3</sup>	0,25 cm <sup>3</sup>	0,5 cm <sup>3</sup>
	10 "	400 "	0,25 "	0,0 "
	20 "	200 "	0,3 "	0,3 "
IV	10 g	200 cm <sup>3</sup>	0,2 cm <sup>3</sup>	0,4 cm <sup>3</sup>
	10 "	400 "	0,2 "	0,8 "
	20 "	200 "	0,25 "	0,25 "
V	10 g	200 cm <sup>3</sup>	0,2 cm <sup>3</sup>	0,4 cm <sup>3</sup>
	20 "	200 "	0,25 "	0,25 "
VI	10 g	200 cm <sup>3</sup>	0,02 cm <sup>3</sup>	0,04 cm <sup>3</sup>
	20 "	200 "	0,05 "	0,05 "

Att döma av dessa tal ingår i den orena tetrylen avsevärda mängder föroreningar som med det i tekniken brukliga omkristalliseringsmedlet ej fås avlägsnade. En natriumkarbonatbehandling giver ej heller direkt rent ämne. En omkristallisering ur alkohol synes däremot lämna en produkt, vars syretal är obetydligt och mycket *understiger* det av *Langenscheidt* för tetrylen nämnda. Det synes därför troligt att *ren tetryl ej äger sur karaktär*. Det obetydliga syretalet som nu erhållits vore då en följd av ringa pikrinsyre bildning vid kokningen, varpå även det ännu lägre syretalet som erhöles utan upphettning (VI) tyder. Detta förmodande bekräftas ytterligare av syretalsbestämningar i andra lösningsmedel, samtidigt som härvid förklaring lämnas till de ojämna talen i de båda första serierna.

Syretalen i alkohollösning utfördes så, att tetrylen kokades 10 min. med neutral alkohol, varpå hastigt avkyldes. Lösningen filtrerades och titrerades. Mängderna voro avpassade så, att tetrylen alltid varit fullständigt upplöst. Då förhållandet 20 g i 200 cm<sup>3</sup> förelåg, löstes därför i 400 cm<sup>3</sup> alkohol och 200 cm<sup>3</sup> avdestillerades. Härigenom stannade föroreningarna i alkohollösningen och kunde titreras; per 10 g tetryl erhöles då rätt konstanta värden. Detta ernåddes ej ens vid längre kokning i vattenlösning <sup>1)</sup>. — I försök IV a tillfördes för titreringen dubbla volymen utkokat vatten, varvid en del av tetrylen utföll.

**Syretal i alkohollösning.**

Serie	Tetryl-mängd	Alkohol-mängd	NaOH/20 per 100 cm <sup>3</sup>	NaOH/20 per 10 g
I	10 g	200 cm <sup>3</sup>	2,7 cm <sup>3</sup>	5,4 cm <sup>3</sup>
	10 "	400 "	1,4 "	5,6 "
	20 "	200 "	5,3 "	5,3 "
II	10 g	200 cm <sup>3</sup>	1,3 cm <sup>3</sup>	2,6 cm <sup>3</sup>
	20 "	200 "	2,3 "	2,3 "
IV	10 g	200 cm <sup>3</sup>	0,02 cm <sup>3</sup>	0,04 cm <sup>3</sup>
	20 "	200 "	0,02 "	0,02 "
IV a	10 g	200 cm <sup>3</sup>	0,02 cm <sup>3</sup>	0,04 cm <sup>3</sup>

**Syretal i acetonlösning.**

(indikator: alkaliblått 6 B).

- I. 10 g tetryl löst i 50 cm<sup>3</sup> aceton erf. 1,9 cm<sup>3</sup> n/20 NaOH.
- III. " " " " " " " " " " 0,05 " "
- IV. " " " " " " " " " " 0,02 " "

Särskilt titreringsresultaten i alkohol (IV) och alkohol-vatten (IV a) synes mig, jämförda med resultatet i vattenlösning, (VI) understryka tetrylens neutrala karaktär. En eventuellt sur karaktär hade här, till följd av skillnaden i löslighet (vid 20° i vatten 0,0075, i alkohol 0,563) <sup>2)</sup>, bort framgå tydligt.

<sup>1)</sup> Svårt är att på frågans nuvarande ståndpunkt avgöra arten av den förorening som orsakar de vid titreringarna framkomna höga syretalen. Troligt är att de utom av pikrinsyra och möjligen något kvarbliven oxitetryl, då oren vara (serie I och II) föreligger, delvis orsakas av zinkpikrat (jfr sid. 93), som vid titreringen med alkali spjälkes i zinkhydrat och alkalipikrat. En svag grumling vid titreringens slut i dessa fall skulle, liksom färgomslaget långsamhet mot slutet, även tyda härpå. Vid undersökningen av zinkens inverkan på tetryl kommer denna fråga ytterligare att beröras.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für das ges. Schiess u. Sprengstoffwesen, 1923 51.

Vi komma nu till frågan om den stabilitet tetrylen visar i närvaro av vatten samt fuktig i beröring med metaller.

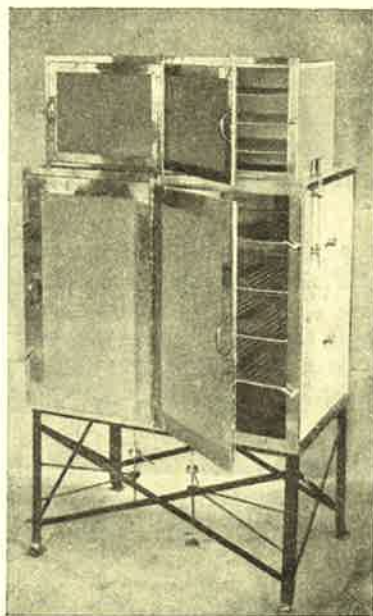
Vid kokning med vatten (i glaskolv) har en fortskridande bildning av pikrinsyra ej ens efter 20 timmar med säkerhet genom avsevärd ökning av syretalet kunnat påvisas. Överraskande snabbt försiggår däremot spjälkningen, om metallisk zink finnes närvarande. Ett av dessa försök må här kort relateras.

10 g omkristalliserad tetryl Smp 128,5 III, kokades med 200 cm<sup>3</sup> vatten och 5 st. bitar av zinkplåt 0,5 × 3 cm inalles 14,5 tim. Härefter filtrerades: Filtratet gav stark reaktion på pikrinsyra och innehöll 0,122 g zink, beräknat som pikrat 9,73 %. Resten av tetrylen, som var gulbrun till färgen, visade Smp 119° och innehöll ännu en i vatten olöslig zinkförening vilket låter förmoda att reaktionen jämväl gått i annan riktning, eventuellt under reduktion av nitrogrupper.

Försöken rörande tetrylens förhållande till vatten och metaller äro emellertid ännu ej avslutade och skall senare redogörelse lämnas för dessa frågor, som jämväl äga teoretiskt intresse. —

Rent praktiskt sett kan emellertid redan ett visst resultat skönjas. En förändring, liknande den tetrylpartiet undergått, har experimentellt utförts, varur framgår vådorna vid transport och, isynnerhet, vid längre lagring av detta sprängämne i vått tillstånd i dess tidigare nämnda förpackning. — Frågan huru detta riktigast framdeles kan undvikas, kan däremot först efter fortsatta undersökningar besvaras. —

Försöken för detta arbete hava till stor del utförts av assistenterna, fil. magistrarna *A. Poijärvi* och *P. Ingelius*, vilka härvid ådagalagt stort intresse för sina uppgifter.



# 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.*