

XXXIII årg.

N:o 3 & 4

XXXIII vuosik.

1924

**FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN**

**SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA**

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets och Kemiska Sällskapet i Åbo möten. — Molekylernas, atomernas och ionernas refraktionsekvivalenter. — p-Cymolens oxidationsprodukter med salpetersyra. — Hartsframställning i Amerika genom extraktion av stubbar. — Om ett nytt syntetiskt terpen jämte homologer. — Dragförsök med läderprov.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran ja Turun Kemistiseuran kokoukset. — Molekyylien, atomien ja ionien refraktioekvivalentit. — p-Cymolin hapetus-tuloksista typpihapolla. — Hartsin valmistus Amerikassa kantoja ekstraheraamalla. — Uusi syntetinen terpeni homologeineen. — Nahkanäytteiden vetokokeita.

HELSINGFORS — HELSINKI
FINLAND — SUOMI

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDE

SUOMEN KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

ÅRGÅNG XXXIII VUOSIKERTA

1924

HELSINGFORS — 1925 — HELSINKI

INNEHALLSFÖRTECKNING — AINEHISTO.

Finska Kemistsamfundet. — Suomen Kemistiseura.

	Sid. — Siv.
Protokoll -- Pöytäkirjat	1, 3, 5, 37, 38, 39
Årsberättelse — 1923 — Vuosikertomus	10

Kemiska Sällskapet i Åbo.

Protokoll	6, 7, 8, 43, 44
-----------------	-----------------

Uppsatser och referat. — Kirjoituksia ja selostuksia.

<i>Alfthan, J.:</i>	p-Symolin hapetustuloksista typpihapolla	58
<i>Aschan, Joh.:</i>	Dragförsök med läderprov	84
<i>Aschan, Ossian:</i>	Sapinschellack, ett värdefullt inhemskt harts	21
” ”	Om ett nytt syntetiskt terpen jämte homologer	72
<i>Ehrnrooth, Erik:</i>	Bidrag till kännedomen av p-cymolens nitroderivat.	34
<i>Ojala, Onni, O.:</i>	Hartsframställning i Amerika genom extraktion av stub- bar	65
<i>Toivonen, N. J.:</i>	α -Tanasetondikarbonihappoesterin kondensoituminen tana- setoforonkarbonihappoesteriksi	13
<i>Wasastjerna, Jarl, A.:</i>	Molekylernas, atomernas och ionernas refraktionsekviva- lenter	45

Finska Kemistsamfundets Meddelanden Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 1924.

• Totalt sidosantal 88. Därav utgöra:

Protokoll etc	22
Oorganisk och fysikalisk kemi	13
Organisk kemi	29
Teknisk och industriell kemi	24

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XXXIII årg.

1924 N:o 3—4

XXXIII vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets och Kemiska Sällskapets i Åbo möten. — Molekylernas, atomernas och ionernas refraktionsekvivalenter. — p-Cymolens oxidationsprodukter med salpetersyra. — Hartsframställning i Amerika genom extraktion av stubbar. — Om ett nytt syntetiskt terpen jämte homologer. — Dragförsök med läderprov.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran ja Turun Kemistiseuran kokoukset. — Molekylrien, atomien ja ionien refraktioekvivalentit. — p-Cymolin hapetus-tuloksista typpihapolla. — Hartsin valmistus Amerikassa kantoja ekstraheraamalla. — Uusi syntetinen terpeni homioegeineen. — Nahkanäytteiden vetokokeita.

Finska kemistsamfundet — Suomen kemistiseura

Möte. — Kokous.

8. X. 1924.

§ 1. Till nya medlemmar i Samfundet invaldes: Diplomingenjör Gunnar Grandell från Åbo, föreslagen av direktör G. K. Bergman och dr W. Qvist; fil. magister Gunnar Kyrklund föresl. av dr J. Östling och dr K. Buch; fil. magister Paul Ingelius, föresl. av dr B. Nybergh och mag. Havulinna.

§ 2. Dr J. Wasastjerna höll ett föredrag: *Om molekylernas, atomernas och ionernas refraktionsekvivalenter.* (Ingår i meddelandena pag. 45). Ordf. tackade för det intresseväckande föredraget som föranledde en livlig diskussion uti vilken förutom föredr. deltog prof. Aschan, prof. Wahl, dr Östling, dr Sihvonen.

§ 3. Prof. O. Aschan höll ett föredrag: *Om ett nytt syntetiskt terpen jämte homologer.* (Ingår i meddelandena pag. 72). Ordf. tackade föredr. för det nya bidrag han lämnat beträffande kunskapen om terpenkolvätena och deras derivat.

§ 4. Vid mötet närvaro 33 medlemmar.

Möte. — Kokous.**12. XI. 24.**

§ 1. Till ny medlem i Samfundet invaldes fil. mag. Nils Fontell, föresl. av dr. Nybergh och mag. Smedslund.

§ 2. Dr. *Arthur Schwalbe* höll ett föredrag: *Den kemiska industrins nutida utveckling.* — Ingår framdeles i meddelandena. — Ordf. tackade föredr. för den synnerligen omfattande och allsidiga belysning föredr. lämnat beträffande den kemiska industrins utveckling och de för densamma bestämmande faktorerna. Likaledes uttalade prof. O. Aschan erkännande ord om det förtjänstfulla föredraget, vilket var av särskilt intresse emedan det efter kriget varit för oss omöjligt att få en klar uppfattning av läget och de svårigheter den kemiska industrin speciellt i Tyskland haft att kämpa emot. Tal. uttalade sin övertygelse om att Tyskland inom kort såväl ekonomiskt som vad det rent kemiska vidkommer, skall intaga sin forna dominerande ställning.

§ 3. Magister *O. Ojala* föredrog om *träkolningsindustrin i Finland.* Tal. gav först en kort belysning av kolningsindustrins utveckling från de ursprungligaste förfarandena dalbränning till den moderna retortkolningen med samtidig utvinning av träkol, tjära och terpenin jämte beskrivning av olika ugnstyper som under olika tider använts ävensom den modernaste: vagnsretorten, sådan den bygges av Apparataktiebolaget i Stockholm, vars härvarande representant är ing. Alfons Hellström i Kotka. Föredr. gav även en överblick av produktionens storlek under de senaste 100 åren, konstaterade, att en stark tillbakagång såväl i kvantitet som jämväl i kvalitet egt rum under de senaste åren, försökte ge en utredning av orsakerna till denna industris för närvarande ytterst tryckta läge ävensom ange riktlinjer för densammans höjande. Ett synnerligen viktigt moment i sistnämnda avseende ansåg tal. vara exportvarornas möjliga standarisering och en effektiv exportkontroll från statens sida. — Ordf. riktade till tal. Samfundets tack för föredraget, som föranledde en livlig diskussion, vilken främst rörde sig kring frågan om exportkontrollen, räntabiliteten ävensom utvinning av biprodukter. Ut i diskussionen deltog förutom föredr. prof. Aschan dr. Buch, direktör Bergman, dr. Nybergh, prof. Hirn. Prof. Aschan nämde att som biprodukt erhålles träbenzol som utgöres av fördropparna vid terpenindestillationen. Gaserna, som innehålla de skarpt lukande beståndsdelarna, — diacetyl m. m. borde ledas genom kalkmjöl, varvid erhålles en gul massa, som utgör ett förträffligt bränsle. Tal. uttalade sig vidare för en mera systematisk destillation av terpeninet. Beträffande frågan om exportkontroll föreslog tal. att styrelsen skulle erhålla i uppdrag att i samråd med experter söka åstadkomma ett förslag rörande anordning av exportkontroll från statens sida. — Rörande räntabiliteten framhöll prof. Hirn, att rän-

tabilitetskalkyler f. närv. äro ytterst svåra att göra till följd av att alla träkolningsprodukter förete starka prisfluktuationer. Träkolet står lågt i pris, ansträngningar böra riktas på deras förädling, kostnaderna för råvarorna äro för höga, handbrytning lönar sig ej, stubbomborna äro även för dyra. Ugnarna böra vara små men värmetekniskt motsvara höga anspråk, destillationstekniken bör utvecklas därhän att rådestillaten äro möjligast rena.

§ 4. Samfundet beslöt med omfattning av prof. Aschans i § 3 omnämnda förslag att ge i uppdrag åt styrelsen att i samråd med experter utarbete förslag till åtgärd för exportkontroll.

§ 5. Ing. *Joh:s Aschan* meddelade om ett antal *dragförsök* som av honom på materialprovingsanstalten utförts med läderprov av olika slag. — Ingår i meddelandena pag. — Ordf. tackade för föredraget.

§ 6. Vid mötet närvaro 31 medl.

Årsmöte. — Vuosikokous.**10. XII. 1924.**

§ 1. Vid förfall för ordföranden leddes förhandlingarna av viceordföranden ing. J. Eichinger.

§ 2. Till ny medlem i Samfundet invaldes ing. S. B. Willberg, föreslagen av ing. Eichinger och dr. Buch.

§ 3. Fil. dr. *F. W. Klingstedt* höll ett föredrag om *organiska föreningars absorption i ultraviolet.* Föredragaren redogjorde i korthet för de olika typerna av organiska föreningars absorptionsspektra i ultraviolet ljus. Hos lösningar av benzol, tiofen, furan, pyrrol, naltalin m. fl. jämte åtskilliga av deras derivat ävensom hos några alifatiska ämnen såsom glyoxal, diacetyl, formaldehyd framträder den karaktäristiska absorptionen i form av oftast talrika smala band, vanligen 10—20 Å.E. breda, medan hos andra ämnen i regel endast breda band om ca 100—300 Å.E. anträffas. Av föredragarens undersökningar hade framgått, att den finare strukturen hos ämnenas selektiva absorption i allmänhet anträffas blott i neutralt lösningsmedel (petroleter); denna struktur (normalspektrum) ansluter sig noggrannt till strukturen hos ångans absorptionsspektrum. Jämförande undersökningar böra främst grundas på ämnenas normalspektrum. En fullständig kännedom om detta är av grundläggande betydelse för den riktiga tolkningen av spektras sammanhang med konstitutionen. Mätningen bör utföras kvantitativt och omfatta både absorptionens läge, intensitet och struktur.

Vidare redogjorde föredr. för benzolens ångspektrum. Dess ca 400 band hava av *Henri* inordnats i 4 serier enligt den allmänna formeln

$$\frac{1}{\lambda} = C + a \cdot n - (b \cdot p + b' p^2) + a(m^2 - q^2),$$

där C är en konstant, beroende av elektronernas energitillstånd, a och b konstanter, beroende av atomernas svängningar, och α en konstant, som står i samband med molekylen tröghetsmoment I ; n , p , m och q äro små hela tal 0, 1, 2, 3. Konstanten α har i hela spektrum samma värde, molekylen alltså blott ett tröghetsmoment, varav Henri sluter att densamma är fullständigt eller nästan fullt symmetrisk. Den kan åtminstone icke — i gasform — bestå av sex kولاتomer i ett plan. Under förutsättning av att kولاتomerna ungefär ligga i hörnen av en oktaeder erhålles för tröghetsmomentet I värdet 145×10^{-40} , för avståndet mellan två kولاتomer 1.86×10^{-8} cm och för molekylen diameter 2.6×10^{-8} cm. Jämförda med hittillhörande storheter, vilka erhållits på grund av andra fysikaliska mätningar, förefalla de ur spektrum härledda kvantiteterna synnerligen plausibla.

För riktigheten av den formel, vari det ultravioletta spektrum upplösts, talar ytterligare den omständigheten, att även de av Coblentz och Puccianti funna infraröda absorptionsbanden kunna inordnas under denna formel.

Hos de enkla benzolderivaten såsom toluol, klorbenzol, fenol, anilin m. fl. uppträda mera komplicerade spektra och här observeras en finstruktur, som i enlighet med vad som bör väntas, motsvarar existensen av flere än ett tröghetsmoment.

Ordf. riktade till tal. Samfundets tack för det sakrika och intresseväckande föredraget, som föranledde diskussion mellan föredr., prof. O. Aschan och dr. Wasastjerna. Prof. Aschan betonade i anledning av den av föredr. uppställda hypotesen rörande benzolens konstitution, att kولاتomerna ej kunna ligga i olika plan enär detta står i strid med benzolens isomeriförhållanden; gav för övrigt erkännande åt det med omsorg och nödig självkritik utförda arbetet, uttalade förhoppningen att undersökningar av detta slag i framtiden skola kunna giva värdefulla upplysningar beträffande de organiska förningarnas inre struktur. På forskningens nuvarande ståndpunkt äro emellertid de hypoteser, som avvika från den väl- och fastgrundade strukturläran t. v. rätt osäkra.

Dr Wasastjerna önskade jämföra föredragarens optiska resultat med de ur röntgenografiska kristallundersökningar erhållna; konstaterade, att det var av stort intresse att benzolmolekylen alltid svänger med samma tröghetsmoment; betonade beträffande de slutsatser man härav kunde draga rörande rymdanordningen, det nyssnämnda faktum överensstämmer med den på de röntgenografiska undersökningsresultaten baserade uppfattningen att benzolmolekylen besitter en symmetriaxel, men att man däremot icke vore berättigad att sluta sig till att kولاتomerna i benzolmolekylen vore oktaedriskt ordnade i rymden.

§ 4. Magister *E. Sundgren* höll ett föredrag om *utvinning av biprodukter vid Helsingfors stads gasverk*. Efter en kort exposé

över gasreningsteknikens utveckling och jämförelse av den renade och orenade gasens sammansättning redogjorde tal. först för benzolutvinningen, vilken sker genom uttvättning, varvid i olika länder olika system kommit till användning. I Tyskland har ända till 1924 använts huvudsakligast Brunck'ska systemet, enligt vilket som uttvättningsmedel användes en tjäroljefraktion kokande mellan 200 och 300°C. 1923 infördes ett av Runkel utarbetat förfarande att de-benzolera gasen förmedels aktivt kol. Helsingfors gasverk har infört det Brunck'ska systemet, som kalkylerats vara det ekonomiskt mest fördelaktiga. Gasen innehåller c:a 35 g. benzol per m³, men uttvättas härav endast c:a 20 g. per m³. Den benzol, som erhålles, innehåller enligt i Tyskland utförda undersökningar c:a 85 % benzol, 11,6 % toluol, 1½ % xylol, jämte smärre mängder andra substanser. Den finner användning som motorbränsle för flygmaskin motorer. Enligt uppgifter fr. andra gasverk anses Helsingfors gasverks benzol vara av mycket god kvalitet, och normeras fordringarna på andra fabrikers motorbenzol efter den. Den andra produkten, som tillvaratas är ammoniak varav rågasen innehåller 525 gr. per 100 m³, som uttvättas med vatten enl. kända förfaranden. Den föres i handeln som högst 25 procentig tekn. ren ammoniak. Ordf. tackade för föredraget, som gav anledning till en livlig diskussion, vari deltog förutom föredr. dr Nybergh, prof. Aschan, ing. Sahlberg, dr Qwist, ing. Joh:s Aschan. Dr Nybergh. betonade rörande möjligheten att för benzol utvinningen använda det s. k. aktiva kolförfarandet, att detta vore av stor betydelse, enär därigenom erhöles en ny avsättningsmöjlighet för aktivt kol, en för landet synnerligen nödvändig substans. Prof. Aschan betonade vikten av att tillvarataga toluol, nödvändig för försvarsändamål; kalkylerade, att toluolmängden som årligen kunde utvinnas, ej borde mycket understiga 20 000 kg.

§ 5. Tri A. Virtanen esitti tiedonannon jatketuista maitohappoja propionihappokäymistä koskevistä tutkimuksistaan. Fosfatien esterifioituminen sokerin kanssa tapahtuu kummassakin käymisessä, ja coentsymin läsnäolo on molemmissa käymisissä aivan välttämätön. Esterin muodostuminen on nähtävästi ensimmäinen aste käymisissä ja esterin saippuoituessa tapahtuu vasta 6-hiiliketjun katkeaminen. Glycerinaldehydi ja dioksiasetoni esitettiin ensimmäisinä 3-hiiliatomisina väliasteina maitohappokäymisessä. Puheenjohtaja kiitti mielenkiintoisesta esitelmästä, jonka johdosta prof. Aschan käytti puheenvuoroa.

§ 6. Beträffande det uppdrag styrelsen av Samfundet mottagit att utarbeta förslag till åtgärder för anordnande av exportkontroll av träkolningsprodukter meddelade ordföranden, att styrelsen önskade komplettera sig med förslagsvis tre experter samt efter vunnen nödig beredning sammankalla ett möte av intressenter, vilket förslag av Samfundet godkändes.

§ 7. Beslöts att Samfundet under nästa arbetsår skulle sammanträda som hittills till ordinarie möten andra onsdagen i månaden under arbetsterminerna.

§ 8. Årsavgiften för nästa kalenderår fastställdes till 30 mark.

§ 9. Beslöts att Samfundet under nästa år liksom hittills skulle stå i tidskriftsutbyte med

Farmaceutiska föreningen
Teknologiska ”
Svenska Kemistsamfundet
Svenska Teknologföreningen
American Chemical Society
Norsk Kemisk Selskap.

§ 10. Förrättades val av funktionärer för nästa arbetsår varvid följande personer utsågos att handhava Samfundets angelägenheter:

Ordf.: ing. J. Eichinger.
Viceordf.: direktör G. K. Bergman.
Sekreterare och redaktör för tidskriften: fil. dr K. Buch.
Bitr. sekr.: fil. mag. E. Ehrnrooth.
Ordinarie medlemmar i styrelsen: dr B. Nybergh.
prof. G. A. Bredenberg.

Suppleanter i styrelsen: prof. T. Hirn.

dr J. Wasastjerna.

Kassör: dr A. E. Nordström.

Revisorer: ing. E. Schröder.

fil. mag. Greta Borenius.

Revisorssuppleant: fil. mag. T. Smedslund.

Beträffande sekreterareposten beslöts, enär dr Buch förklarade sig icke hava tid att ensam utföra samtliga med densamma förenade åligganden, att mag. Erik Ehrnrooth skulle fungera som biträdande sekreterare och arbetsfördelningen skulle ordnas av styrelsen.

§ 11. Vid mötet närvaro 33 av Samfundets medlemmar.

Efter årsmötets avslutning samlades Samfundets medlemmar talrikt till ett animerat samkväm med humoristiska programnummer. Närvarande voro även flere medlemmar från Kemiska Sällskapet i Åbo, till vilka från Samfundets sida riktades en hjärtlig välkomsthälsning.

Kemiska Sällskapet i Åbo.

Protokoll, fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo extra möte den 26 maj 1924 under ordförandeskap av assessor Siintola och i närvaro av 14 medlemmar och 1 studerande vid Akademien samt som gäster ing. I. Tennberg och mag. C. A. J. Gadolin.

Ingenjör *I. Tennberg* höll ett föredrag om *modärna malmletningsmetoder* samt uppehöll sig främst vid olika elektriska metoder för malmletning, vilka basera sig på den större ledningsförmågan hos malmerna i förhållande till omgivande bergart. Vid undersökningen av ett malmfält uppsöker man punkter i jorden med samma elektriska potential och förenar dessa å en kartsnitt med s. k. ekvipotentiallinjer, från vilkas sträckning slutsatser kunna dragas angående malmens förekomst och utbredning.

Ordföranden frambar Sällskapets tack till föredragaren, varefter en kortare diskussion utspann sig mellan professor Backlund, professor Lindman och föredragaren.

In fidem:

Walter Qvist.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo möte den 14 oktober 1924 under ordförandeskap av assessor Siintola och i närvaro av 17 medlemmar samt 14 studerande från Åbo Akademi.

§ 1. Protokollen från Sällskapets sammanträden den 11 april och 26 maj justerades.

§ 2. Till protokollet antecknades att Sällskapet den 30 maj företagit en exkursion till Finska Universitetets i Åbo kemiska laboratorier, som välvilligt demonstrerades för Sällskapets medlemmar av assessor Siintola.

§ 3. Direktör *G. K. Bergman* skildrade i ett längre föredrag A.-B. Centrallaboratorium O.-Y. Keskuslaboratorio nybygge i Helsingfors, vilket i slutet av november kommer att stå färdigt för inflyttning. Föredragaren demonstrerade talrika ritningar av nybygget

samt dröjde speciellt vid de för ett laboratorium intressanta anordningarna för ventilation samt vid avloppssystemen, av vilka sistnämnda tvenne förekomma, det ena med vanliga avloppsrör av järn, det andra med rör av syrefast glacerat stengods. Föredragaren slutade föredraget med en inbjudan till Sällskapets medlemmar att vid tillfälle besöka det nya laboratoriet. Härför samt för det intressanta föredraget framfördes Sällskapets tack av ordföranden.

§ 4. Dr *W. Qvist* höll ett föredrag om bestämning av m-kresolhalten i handelskresoler och lysol. Vid bestämning av halten m-kresol i handelskresoler användes vanligen den av Raschig utarbetade metoden, vilken emellertid giver oriktiga värden, ifall kresolen innehåller större mängder karbolsyra eller xylenol. Särskilt under senaste år hava emellertid ganska orena kresoler utbjudits i handeln, varför det synes vara av betydande intresse att utvidga den nämnda metoden, så att den kunde användas även för dylika orena kresoler. Detta hade lyckats föredragaren på grund av tvenne gjorda observationer: att trinitrometakresolens löslighet i vatten sjunker starkt vid stigande halt av pikrinsyra i lösningen samt att nitreringsprodukten av xylenol eller andra högre kokande fenoler icke med naftalin bildar en likadan i alkohol svårslöslig dubbelförening som trinitrometakresol. — Ordföranden framförde Sällskapets tack för föredraget, varefter en kort diskussion utspann sig mellan dr Sandelin och föredragaren.

In fidem:
Walter Qvist.

Molekylernas, atomernas och jonernas refraktionsekvivalenter.

Av *Jarl A. Wasastjerna.*

Utvecklingen inom det forskningsområde, som antydes av ovanstående rubrik, begynner med Laplace¹⁾, som, stödande sig på Newtons emissionsteori visade att brytningsexponenten n för en given substans på sådant sätt bör bero av tätheten d , att uttrycket $(n^2-1)/d$ är konstant och oberoende av temperatur och tryck. Detta uttryck kan lämpligen benämnas den specifika refraktionsförmågan. Biot och Arago²⁾ påvisade för gaser den approximativa riktigheten av denna teoretiska slutsats, samt funno samtidigt för gasblandningar rent experimentellt den efter dem benämnda lagen rörande den specifika refraktionsförmågans additivitet. Medan utvecklingen på detta område under tiden 1806—1850 i huvudsak icke ledde till några nya resultat av betydelse, utfördes av Gladstone, Dale, Landolt, Rühlmann, Schrauf, Wüllner m. fl. under perioden 1850—1870 ett stort antal undersökningar³⁾ rörande vätskor och lösningar, delvis avseende att verifiera de båda ovannämnda lagarna även för sistnämnda slag av substanser. Därvid konstaterades avvikelser, vilka icke helt kunde rubriceras som experimentfel, oaktat apparaturen enligt moderna föreställningar var mycket primitiv.

Gladstone och Dale⁴⁾ definierade därför försöksvis den specifika refraktionsförmågan $= (n-1)/d$ och ernådde så en avsevärt bättre överensstämmelse med de experimentella resultaten

¹⁾ Laplace, *Traité de Mécanique céleste* t. IV, libr. X p. 232.

²⁾ Biot et Arago, *Mémoires de l'Institut de France* 7, 301 (1806).

³⁾ Den äldre litteraturen finnes till stor del omnämnd i följande arbeten: Schrauf, *Pogg. Ann.* 116, 193 (1862) och Gladstone, *Phil. Trans.* 160, 9 (1870). En ganska fullständig förteckning över den nyare litteraturen återfinnes hos Wasastjerna, *Acta Soc. Scient. Fenn.* 50, N:o 2 (1920).

⁴⁾ Gladstone & Dale, *Phil. Trans.* 153, 317 (1863).

än enligt Newton-Laplace's formel, som under tiden även för-
lorat sin teoretiska betydelse genom undulationsteorins seger
och av ovan antydda två orsaker rätt snart kom ur bruk. Den
har först på senare tid genom Drudes dispersionsteori återvun-
nit en viss betydelse.

Genom nämnda undersökningar, av vilka Gladstones och
Landolts äro mest anmärkningsvärda, men i än högre grad
genom Gladstones ¹⁾, Brühls ²⁾ och Kanonnikoffs ³⁾ senare arbe-
ten, för att blott nämna de viktigaste, framgick att Biots och
Aragos lag även kunde utsträckas till kemiska föreningar, eller
att med andra ord molekylarrefractionen additivt kunde beräk-
nas ur atomrefractionerna. (Med molekylarrefractionen avses
den specifika refraktionsförmågan multiplicerad med molekyl-
larvikten).

Brühls banbrytande undersökningar utgöra den klassiska
grundstommen i den utomordentligt rika forskningen inom
den organiska kemin på detta spektrokemiska gebit. Det må
framhållas, att Brühls ensidigt starka betoning av ringbild-
ningens inaktivitet med hänsyn till refraktions- och dispersions-
förmågan ledde till en viss överskattning av den spektrokemiska
metodens användbarhet för konstitutionsbestämningar, var-
igenom den utomordentligt snabba utvecklingen på detta
speciella organisk-kemiska område får sin förklaring. Senare
undersökningar ⁴⁾ hava givit vid handen, att omättade ringar
och ringar, i vilka spänning förekommer, utöva ett icke
alldeles obetydligt inflytande på föreningarnas optiska egenska-

¹⁾ Gladstone & Dale, Phil. Trans. 160, 9 (1870), Gladstone,
Proc. Roy. Soc. London 2, 448 (1862—3); 16, 439 (1867—8); Journ.
Chem. Soc. London 18, 108 (1865); 23, 101 (1872) och särskilt Proc. Roy.
Soc. 60, 140 (1896—7) samt Gladstone & Hibbert, Journ. Chem.
Soc. London 67, 831 (1895); 71, 822 (1897).

²⁾ Brühl, Lieb. Ann. 200, 139 (1880); 203, 1 (1880); 235, 1 (1886).
Ber. d. D. chem. Ges. 25, 2638 (1892), 28, 2847 (1895); Z. f. phys. Chemie
7, 1, 140 (1891); 16, 193, 226, 497, 512 (1895); 21, 385 (1896); 22, 373 (1897);
25, 577 (1898); 79, 1, 481 (1912) samt Brühl och Schröder, Z. f.
phys. Chemie 50, 1 (1905).

³⁾ Kanonnikoff, Journ. f. prakt. Chemie 31, 321 (1885) och 32,
497 (1885).

⁴⁾ Östling, Dissert., Helsingfors; Trans. Chem. Soc., London, 101
457 (1912); Finska Kem. samf. Medd. 1916, p. 181.

Auwers, Lieb. Ann. 415, 98 (1918).

per. Observerande bestämda konstitutiva inflytanden, till en
början endast dubbelbindningar och tredubbelbindningar, se-
nare även konjugation, anhopning av radikaler o. s. v., kunde
man snart med rätt stor noggrannhet ur atomrefractionerna och
atomdispersionerna beräkna molekylarrefractionen och mole-
kyldispersionen för en given substans. Den åsikten befäste
sig allt mera, att man med beaktande av bestämda konstitutiva
inflytanden exakt skulle kunna beräkna molekylarrefractionen
för varje given förening, blott man finge reda på det riktiga
uttrycket för den specifika refraktionsförmågan. Sålunda
säger Rühlmann: »Jag anser det överflödigt, att försöka
införa någon ny relation mellan ljusets fortplantningshastighet
och kroppens täthet, enär de matematiska undersökningarna
säkert snart skola giva den önskade upplysningen, varefter blott
en jämförelse mellan teori och experiment återstår.»

* * *

År 1863 lyckades L. V. Lorenz ¹⁾ i Köpenhamn, utgående
från några enkla antaganden beträffande ljusets, ljusmediets
och kropparnas natur med stöd av den mekaniska ljusteorin
förklara dubbelbrytningen, dispersionen och cirkulärpolarisa-
tionen. I det han vidare antog materien bestå av sferiska mole-
kyler, inom vilka ljusets hastighet är konstant och i vilkas mel-
lanrum dess hastighet är densamma som i tomrummet, kunde
han för ljus av oändlig våglängd härleda uttrycket

$$\frac{1}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = F,$$

där F är en för substansen karakteristisk konstant.

Ungefär samtidigt härledde H. A. Lorentz ²⁾ i Leiden likheten

$$\frac{1}{d} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = F,$$

där ε är dielektricitetskonstanten. Enligt Maxwell satte han
för ljus av oändlig våglängd $\varepsilon = n^2$ och erhöll så samma formel,

¹⁾ L. V. Lorenz, Pogg. Ann. 118, 111 (1863); Vidensk. Selsk. Skrifter
(5), 3, 205 (1870); (5), 10, 485 (1875); Wied. Ann. 11, 70 (1880).

²⁾ H. A. Lorentz, Wied. Ann. 9, 641 (1880); The Theory of Elec-
trons Sec. Edition 1916, Stechert & Co New York.

som Lorenz härlett. Likheten har senare på enklare sätt härletts av Sagnac¹⁾ med stöd av Clausius-Thomsons teori för dielektrika. Såväl H. A. Lorentz som Sagnac antaga i likhet med L. V. Lorenz att molekylerna äro klotformiga. Av betydelse är att enligt härledningen F betecknar summan av elementarsferernas volymer i ett gram av substansen i fråga.

De nämnda teorierna, vilka äro av stor betydelse som hjälp-hypoteser, förklara additiviteten: En molekyls volym utgör summan av de i densamma ingående atomernas volymer, alltså sammansättes molekylarrefractionen additivt av atomrefractionerna. Men dessa teorier basera sig på antaganden, vilka icke stå i överensstämmelse med den moderna uppfattningen av atomens byggnad, med vilken uppfattning däremot den på elektronteorin grundade dispersionsteorin kan förenas, och som för övrigt långt fullständigare än de tidigare teorierna förmår förklara hithörande fakta.

Dispersionsteorin, som stöder sig på de Maxwell'ska likheterna i den speciella form, som de antaga för en omagnetiserbar homogen isolator, hänför den elektriska polarisationen till en förskjutning av de vid sina jämviktsslagen elastiskt bundna elektronerna. Dispersionen förklaras genom antagandet av egensvängningar hos elektronerna. — Tanken, att dispersionsfenomenen kunna förklaras genom smådelars egensvängningar var för övrigt icke ny; den framfördes redan av Fresnel och Cauchy. Sellmeier²⁾, Ketteler³⁾ och Helmholtz⁴⁾ uppställde sedermera, utgående från antagandet av egensvängningar hos små partiklar i det ljusbrytande mediets molekyler, sina dispersionsteorier. Genom Lorentz's⁵⁾, Koláček's⁶⁾, Goldhammers⁷⁾, Helmholtz's⁸⁾ och

¹⁾ Sagnac, J. de Physique (4), 6, 273 (1907).

²⁾ Sellmeier, Pogg. Ann. 143, 272 (1871), 145, 399, 520 (1872); 147, 386, 525 (1872).

³⁾ Ketteler, Pogg. Ann. 140, 1 (1870); Wied. Ann. 12, 363, 481 (1881); 30, 299 (1887); Theoret. Optik, Braunschweig 1885.

⁴⁾ Helmholtz, Pogg. Ann. 154, 582 (1875).

⁵⁾ Lorentz, La Théorie électromagnétique de Maxwell, Leiden 1892, E. J. Brill.

⁶⁾ Koláček, Wied. Ann. 32, 224, 429 (1887); 34, 673 (1888).

⁷⁾ Goldhammer, Wied. Ann. 47, 93 (1892).

⁸⁾ Helmholtz, Berl. Sitzungsber. 1892, 1093; Wied. Ann. 48, 389 (1893).

Eberts¹⁾ arbeten ställdes teorin på elektromagnetisk grund. Teorin i dess moderna form är en skapelse av Lorentz²⁾, Planck³⁾ och Drude⁴⁾.

Drudes teori är den enklaste. Drude identifierar fältstyrkan i etern med ljusvågans elektriska fältstyrka. Emellertid antar självfallet fältstyrkan i närheten av en elektron mycket höga värden, och om alltså de olika elektronerna besitta olika egensvängningsperioder, varigenom deras relativa läge oavbrutet förändras, måste hänsyn tagas till att en given elektron befinner sig i det av de övriga elektronerna alstrade elektriska fältet.

Lorentz och Planck beakta detta. Plancks teori skiljer sig från Lorentz' teori genom antagandet av strålningen som enda orsak till den på elektronerna verkande dämpningen. Formellt är det emellertid för dispersionsteorin likgiltigt, varav dämpningen antages bero. Den strängare teorin är icke utvecklade för flere rörliga elektronsystem och bleve i sådant fall mycket komplicerad. — För molekylarrefractionen erhålles uttrycket

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

där M är molekylarvikten.

* * *

Lorentz-Lorentz' formel har allmänt accepterats av kemisterna. Sålunda äro Eisenlohrs⁵⁾ kända tabeller utarbetade på basen av denna formel, som numera på den organiska kemins område är praktiskt taget allena härskande, och som i enlighet med Lorentz' och Plancks ovan antydda, på elektronteorin grundade deduktion, utan tvivel har fördelen av att äga den mest precisa fysikaliska betydelsen.

¹⁾ Ebert, Wied. Ann. 48, 1 (1893).

²⁾ Lorentz, The Theory of Electrons.

³⁾ Planck, Berliner Sitzungsber. 1902, 470; 1903, 480; 1904, 740; 1905, 382.

⁴⁾ Drude, Ann. d. Phys. (4), 14, 677 (1904); Lehrbuch der Optik, 3 Aufl. 1912, p. 363, Leipzig, S. Hirzel.

⁵⁾ Eisenlohr, Z. f. phys. Chemie, 75, 585 (1910); 79, 129 (1912).

Icke håller Lorenz-Lorentz' formel uppfyller generellt additivitetsvillkoret. Men mer eller mindre omedvetet hade tron på existensen av en analytisk expression som exakt skulle uppfylla nyssnämnda villkor rotfast sig, säkerligen till stor del på grund av att man successivt funnit allt lämpligare uttryck för den specifika refraktionsförmågan. Det saknas sålunda icke i litteraturen försök att empiriskt finna ett fullt tillfredsställande uttryck för molekylarrefraktionerna. Sådana empiriska formler ha föreslagits av Johst¹⁾, Hibbert²⁾, Edwards³⁾ Eykman⁴⁾, m. fl.

Både på teoretisk och experimentell väg har man emellertid numera kommit till den uppfattningen⁵⁾, att någon funktion $\varphi(n, d)$ som *exakt* skulle uppfylla de föreskrivna villkoren icke existerar. Då vidare samma villkor mycket nära uppfyllas av Lorenz-Lorentz' formel är det sålunda fullkomligt meningslöst att operera med alltför många och invecklade expressioner.

* * *

De erhållna värdena för atomrefraktionerna och atomdispersionerna äro av stort intresse. Särskilt bekant är Cuthbertsons regel. C. och M. Cuthbertson⁶⁾ hava visat att atomrefraktionerna för de gasformiga elementen i familjerna V (N), VI (O), VII (F) och VIII (He) i det periodiska systemet med växande atomvikt växa enligt samma bestämda lag. Numrera vi horisontalraderna i det periodiska systemet, begynnande med 1 för He-linjen, stiga atomrefraktionerna på sådant sätt, att om i en bestämd familj atomrefraktionerna för elementet i den andra horisontalraden tages till enhet (t. ex. Neon), atomrefraktionerna för elementet i den tredje raden (här Argon) erhåller värdet 4 enheter, för elementet

¹⁾ Johst, Wied. Ann. 20, 47 (1883).

²⁾ Hibbert, Phil. Mag. 40, 321 (1895).
14, 185 (1895); 15, 52 (1896); Chemisch Weekblad 3, 653, 685, 701 (1906); 4 41 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, II, 1205.

³⁾ Edwards, Amer. Chem. Journ. 16, 625 (1895).

⁴⁾ Eykman, Rec. Tr. Pays-Bas. 12, 157, 278 (1893); 13, 13 (1894)

⁵⁾ Jfr Wasastjerna, Acta Soc. Scient. Fenn. 50, N:o 2 (1920).

⁶⁾ Cuthbertson, C. och M., Proc. Roy. Soc. London, (A) 84, 13 (1911).

i femte raden (Krypton) värdet 6 enheter samt för elementet i sjunde raden (Xenon) 10 enheter. Till denna regel skola vi senare återkomma.

Dispersionsteorin möjliggör en approximativ beräkning av antalet dispersionselektroner i olika atomer. Dylika beräkningar hava på matematiskt olika sätt utförts av Drude¹⁾, Sommerfeld²⁾ och Wasastjerna³⁾. Resultaten belysa på ett synnerligen intressant sätt Abeggs valensteori. Trots vissa avvikelser är det påtagligt att antalet dispersionselektroner överensstämmer med Abeggs positiva valens. Detta resultat står i full harmoni med den moderna atomteorin. Dispersionselektronerna benämnas därför även valenselektroner.

* * *

Rörande lösningar av oorganiska föreningar ha talrika undersökningar utförts; dessa ledde emellertid till egendomliga och delvis varandra åtminstone skenbart motsägande resultat. Ett synnerligen stort material har samlats bland annat av Gladstone⁴⁾, Bender⁵⁾, Chéneveau⁶⁾, Heydweiller⁷⁾, m. fl. Benders⁵⁾ och Heydweillers⁷⁾ lagar, vilka i själva verket äro att betrakta som indirekta och approximativa konsekvenser av Biots och Aragos lag⁸⁾ kunna vi här förbigå. I det följande må vi närmast uppehålla oss vid den allmänt antagna uppfattning, till vilken bland andra Gladstone, Le Blanc⁹⁾, Brühl, Schröder¹⁰⁾ och Chéne-

¹⁾ Drude, Ann. d. Phys. (4), 14, 677 (1904).

²⁾ Sommerfeld, Elster-Geitel-Festschrift p. 549. Braunschweig 1915, Friedr. Vieweg & Sohn; Ann. d. Phys. (4), 53, 497 (1917).

³⁾ Wasastjerna, Acta Soc. Scient. Fenn. 50, N:o 2, p. 19—21 (1920).

⁴⁾ Gladstone, loc. cit. (1870—1897)

⁵⁾ Bender, Wied. Ann. 20, 560 (1883); 39, 89 (1890); 68, 343 (1899); 69, 676 (1899); Ann. d. Physik (4), 2, 186 (1900); (4), 8, 109 (1902).

⁶⁾ Chéneveau, Compt. rend. 138, 1483, 1578 (1904); 139, 361 (1904); 142, 1520 (1906); 145, 176 (1907). Ann. de Chimie et de Physique (8) 12, 155, 289 (1907).

⁷⁾ Heydweiller, Ann. d. Phys. (4), 30, 873 (1909); 37, 739 (1912); 41, 499 (1913); 42, 1273 (1913); 49, 653 (1916). Jfr även Lübben, Ann. d. Phys. 44, 977 (1914).

⁸⁾ Wasastjerna, Acta Soc. Scient. Fenn. 50, N:o 2, p. 40—41.

⁹⁾ Le Blanc och Rohland, Z. f. phys. Chemie 19, 261 (1896)

¹⁰⁾ Brühl och Schröder, Z. f. phys. Chemie 50, 1 (1905).

veau anslöto sig och enligt vilken metallernas atomrefraktioner bestämdes med stöd av molekylarrefraktionerna för metallsalter av organiska syror. Det visade sig i själva verket, att man oberoende av syran ständigt erhöll samma värde för en metalls atomrefraktion, då man beräknade densamma sålunda, att man från molekylarrefraktionerna för lösta organiska metallsalter subtraherade de med stöd av atomrefraktionerna för de organogena elementen beräknade refractionsekvivalenterna för syreresterna. Då man däremot från molekylarrefraktionerna för halogeniderna subtraherade de sålunda erhållna atomrefraktionerna för metallerna, erhöles icke mera samma värden för Cl, Br och J, som dessa negativa atomer uppvisa i organiska föreningar. Halogenerna betraktades sålunda i viss mån som undantag från den enkla additivitetsregeln, i det de tillskrevos olika värden för olika slag av föreningar. För stora klasser av oorganiska föreningar och för de flesta oorganiska radikaler uppfylldes additivitetsvillkoret icke ens närmelsevis. Tvärtom antogo refractionsekvivalenterna fullkomligt oväntade värden.

Dessa jämte särskilda andra skenbart oförklarliga motsättningar, vid vilka vi icke här kunna uppehålla oss, bero såsom författaren ¹⁾ visat, på den förändring av atomrefractionen, som inträffar i samband med atomens eller atomgruppens övergång i jonform. Sålunda skapades begreppet jonrefraktion.

Det är klart att de på tidigare antytt sätt beräknade kvantiteterna för metallernas refractionsekvivalenter varken utgjorde atomrefraktioner eller jonrefraktioner för ifrågavarande element, enär refractionsekvivalenten för syreresten undergått en förändring vid restens övergång i jonform, vilken förändring vid beräkningen försumrats. Att ständigt samma värde erhöles för metallernas refractionsekvivalenter bevisar, att ovanantydde förändring av syrerestens refractionsförmåga är lokaliserad vid karboxylgruppen. Att additiviteten skenbart försvinner, då man övergår till salter av mineralsyror är, då frågan betraktas från denna synpunkt, fullkomligt självfallet.

Då emellertid väteatomen äger endast en elektron och då sålunda den positiva vätejonen, såsom bestående endast av en positiv atomkärna, icke kan polariseras i ett elektriskt fält, kan

¹⁾ Wasastjerna, Acta Soc. Scient. Fenn. 50, N:o 2 (1920).

vätejonens refractionsekvivalent sättas lika med noll. Med stöd härav kunde de olika jonrefraktionerna beräknas.¹⁾ Som exempel må anföras följande refractionsekvivalenter

$$\begin{array}{l} S^{2(-)} = 15,0 \quad , \quad S = 8,3 \quad , \quad S^{6(+)} = 0,0 \\ Cl^{-} = 8,5 \quad , \quad Cl = 6,0 \quad , \quad Cl^{7(+)} = 0,0. \end{array}$$

Enär jonrefraktionerna hava helt andra värden än motsvarande atomrefraktioner, kunde nu med stöd av molekylarrefraktionerna enkelt bevisas att jonerna äro färdigbildade i de starka elektrolyternas molekyler, vilket med hänsyn till frågans allmänna bärridd särskilt bör framhållas.

Den klassiska dispersionsteorin förutsätter, att elektronerna äro elastiskt bundna vid sina jämviktslägen. I en rad uppsatser har författaren behandlat dispersionsproblemet på basen av den Bohr'ska atommodellen, vars elektronsystem i själva verket kan undergå kvasielastiska deformationer. Sålunda kunde även refractionsekvivalentens förändring vid en halogenatoms övergång i jonform beräknas och befanns stå i överensstämmelse med de experimentella resultaten. Beräkningen grundade sig emellertid på den då rådande ringmodellen med komplana elektronbanor. Någon motsvarande beräkning har icke kunnat genomföras i enlighet med Bohr's rymdmodell. Kalkylen visar sålunda endast att de observerade förändringarna av refractionsekvivalenten med hänsyn till storleksordningen överensstämma med teorin.

Fajans och Joos²⁾ hava denna vår publicerat ett intressväckande arbete, i vilket problemet rörande jonernas refractionsekvivalenter behandlas från en något annan synpunkt. Dessa forskare beräkna de enskilda jonrefraktionerna med stöd av vissa bestämda antaganden, grundade på atomteorin och approximativt bekräftade av författarens ovan antydde undersökningar. Avvikelserna mellan de med stöd av dessa refractionsekvivalenter additivt beräknade molekylarrefraktionerna och motsvarande experimentellt bestämda värden betrak-

¹⁾ Wasastjerna, Acta Soc. Scient. Fenn. 50, N:o 2 (1920); Översikt av Finska Vet. Soc. Förh. 63 A, N:o 1 (1920—1921); Zeitschr. f. phys. Chemie 101, 193 (1922); Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys.-Math., I, N:o 37 (1923) och II, N:o 7 (1924).

²⁾ Fajans och Joos, Zeitschr. f. Physik 23, 1 (1924).

tas såsom härrörande av en deformation av jonerna eller lösningsmedlets molekyler. De av Fajans och Joos accepterade jonrefraktionerna överensstämma självfallet i första approximationen med av författaren beräknade data.

Den reella betydelsen av jonrefraktionerna har yttermera bekräftats genom ett likaledes nyligen publicerat arbete av Born och Heisenberg¹⁾, vilka beräknat metalljonernas polariserbarhet med stöd av Rydberg-korrekktionerna för seriespektra. Resultaten överensstämma tillfredsställande med de av författaren samt av Fajans och Joos angivna refraktionsekvivalenterna.

De av författaren beräknade jonrefraktionerna uppvisa en del anmärkningsvärda egenskaper, vilka närmare diskuterats av Biltz²⁾, och vilka visa det nära sambandet mellan ädelgasatomernas och de ädelgaserna närmast föregående och närmast efterföljande jonernas byggnad. Författaren³⁾ har visat att jonernas refraktionsekvivalenter mutatis mutandis approximativt föga sig i Cuthbertsons regel, samt att de konstaterade avvikelserna kvalitativt stå i överensstämmelse med atomteorin. Därigenom bekräftades i en fundamental punkt Kossels⁴⁾ berömda hypotes rörande atomernas byggnad, enligt vilken hypotes det yttersta elektronsystemet hos en alkalimetallatom består av endast en elektron och hos en jordalkalimetallatom av två elektroner, medan det därpå följande systemet i likhet med det yttersta elektronsystemet hos halogenjonerna och hos de tvåvärt negativa jonerna av syregruppen är principiellt identiskt med den närmaste ädelgasens yttersta och stabila elektronkonfiguration.

På den organiska kemins område har den stora erfarenhet, som vunnits icke blott beträffande atomernas refraktionsekvivalenter utan även rörande särskilda konstitutiva inflytanden, sedan länge varit av största betydelse vid bestämmandet av de organiska föreningarnas konstitution. Inom den oorganiska kemien ha motsvarande resultat icke ernåtts; problemställningen är här en helt annan, enär de oorganiska föreningarna vanligen

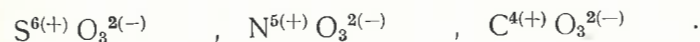
¹⁾ Born och Heisenberg, Zeitschr. f. Physik 23, 388 (1924).

²⁾ Biltz, Zeitschr. f. Elektrochemie 28, 65 (1922).

³⁾ Wasastjerna, Översikt av Finska Vet. Soc. Förh. 63 A, N:o 4 (1920—1). Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys.-Math. I, N:o 37 (1923); II N:o 7 (1924).

⁴⁾ Kossel, Ann. d. Phys. (4), 49, 229 (1916).

äro av heteropolär natur, och atomernas refraktionsekvivalenter sålunda variera mellan vida gränser, beroende på atomernas funktion i varje bestämt fall. Då jonrefraktionerna äro kända, rycker problemets lösning närmare. Sålunda har författaren¹⁾ med stöd av refraktionsekvivalenterna visat, att t. ex. SO₃, NO₃ och CO₃ bestå av en syrerings, bärande sex negativa laddningar (3 O²⁽⁻⁾), medan den centrala och sammanhållande atomen förlorat alla sina valenselektroner. Dessa grupper kunna sålunda betecknas.



Refraktionsekvivalenten för den centrala atomen är sålunda praktiskt taget noll, medan molekylens polariserbarhet helt och hållet bör tillskrivas den av tre starkt deformerade atomer bestående syre-ringen.

På basen av denna uppfattning har W. L. Bragg²⁾, med stöd av de av författaren angivna jonrefraktionerna, lyckats kvantitativt förklara dubbelbrytningen hos kristalliserade karbonater såsom en effekt av de i ett elektriskt fält polariserade atomernas inverkan på varandra. Då dubbelbrytningen icke tidigare kunnat på tillfredsställande sätt fysikaliskt förklaras, måste detta resultat betecknas som ett synnerligen stort framsteg.

* * *

I särskilda arbeten³⁾ har författaren teoretiskt behandlat frågan rörande sambandet mellan jonrefraktionerna, d. v. s. jonernas elektriska polariserbarhet, samt dimensionerna av jonernas yttersta elektronsystem. Dessa undersökningar hava givit en plausibel tolkning av begreppet atomvolym samt möjliggjort en beräkning av den relativa utsträckningen av jonernas elektronbanor. Sålunda erhållna data bekräftas av de av Bragg,

¹⁾ Wasastjerna, Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys.-Math. I, N:o 37 (1923).

²⁾ W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London, A, 105, 370 (1924).

³⁾ Wasastjerna, Finska Kem. Samf. Medd. Aschan-Fest-skrift, 1920. Översikt av Finska Vet. Soc. Förh. 63 A, N:o 4 (1920—1921); Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys.-Math. I, N:o 38 (1923).

James och Bosanquet¹⁾ utförda mätningarna rörande Röntgenreflexernas intensiteter för olika ytor av koksalt, vilka mätningar möjliggöra en beräkning av elektronernas fördelning i rymden kring natrium- och klorjonernas kärnor. Bell²⁾ har jämfört de av författaren angivna jonradierna för Cl', Br' och J' med de på basen av undersökningar rörande bandspektra beräknade avstånd mellan kärnorna i molekylerna HCl, HBr och HJ. Denna jämförelse, som yttermera förfinats av Hartree³⁾ är av stort intresse.

Med stöd av ovan antydda värden för elektronsystemens relativa dimensioner ha slutligen de teoretiskt väntade avstånd mellan atomerna eller rättare jonerna i enkla kubiska kristaller kunnat beräknas.⁴⁾ Resultaten överensstämja väl med de röntgenografiskt bestämda gitterdistanserna. Behandlingen av problemet står emellertid på vissa punkter i medveten konflikt med den uppfattning, som ligger till grund för Borns⁵⁾ samt för Fajans' och Herzfelds⁶⁾ beräkning av gitterpotentialen, varför frågan t. v. måste betraktas som underkastad diskussion.

* * *

Molekylarrefraktionerna utgör ett mått för molekylernas elektriska polariserbarhet. Betydelsen av atomrefraktionerna är emellertid mycket invecklad och i själva verket outredd. Endast för de enatomiga ädelgaserna är frågan jämförelsevis enkel. — Beaktar man t. ex. kloratomens elektronaffinitet, kan man med stöd av jonrefraktionerna för klor sluta sig till att den fria kloratomens verkliga atomrefraktion måste vara avsevärt högre än

¹⁾ Bragg, James, Bosanquet, Phil. Mag. 41, 309 (1921); 42, 1 (1921); 44, 433 (1922).

²⁾ Bell, Phil. Mag. 47, 559 (1924).

³⁾ Hartree, Phil. Mag. 47, 560 (1924).

⁴⁾ Wasastjerna, Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys.-Math. I, N:o 38 (1923).

⁵⁾ Born, Verh. d. D. phys. Ges. 20, 230 (1918).

⁶⁾ Fajans & Herzfeld, ZS. f. Phys. 2, 309 (1920).

⁷⁾ Bohr, Kramers, Slater, ZS. f. Phys. 24, 69 (1924).

⁸⁾ Kramers, Nature, 113, 673 (1924).

⁹⁾ Born, ZS. f. Phys. 26, 379 (1924).

den så kallade atomrefraktion, som man erhåller genom att dividera molekylarrefraktionerna för Cl₂ med 2. Detta är även naturligt, enär man måste antaga att de två atomernas förening till en molekyl sammanhänger med utbildningen av särskilt stabila elektronbanor. Medan sålunda »atomrefraktionerna» äro att betrakta som ur fysikalisk synpunkt sett ytterst komplicerade kvantiteter, på vilka för atomteorins utveckling nyttiga slutledningar endast med största svårighet kunna dragas, är den fysikaliska innebörden av refraktionsekvivalenterna för de enatomiga jonerna av ädelgastypen otvetydig. Sedan jonrefraktionerna approximativt bestämts har därför, såsom ovan visats, utvecklingen hastigt lett till resultat av allmän betydelse.

Forskningen har i detta som i så många andra fall, från att länge hava brottats med skenbart enkla, men i själva verket ytterligt komplicerade frågor, mödosamt letat sig fram till de elementära och grundläggande problemen. I denna översikt har författaren endast uppdragit konturerna av en utvecklingshistoria, vilken i sig innefattar både många fruktlösa försök och talrika värdefulla experimentella och teoretiska arbeten, vilka icke ens antydningssvis berörts. Avsikten med framställningen har endast varit att påvisa betydelsen av att forskningen medvetet inriktas på de teoretiskt primära och för atomteorins utveckling viktiga frågorna. En bråkdel av det jättearbete som slösats på ett mer eller mindre sterilt samlande av ett material, nästan omöjligt att teoretiskt utnyttja, skulle, utfört med beaktande av nyss antydda riktlinjer, säkerligen tillföra vetenskapen resultat av största bärvidd.

Atomteorins hastiga utveckling skapar ständigt nya angreppspunkter för forskningen. Sålunda har vår uppfattning av dispersionsproblemet under de senast förflutna månaderna väsentligt fördjupats⁷⁻⁹⁾. Frågan rörande molekylernas, atomernas och jonernas refraktionsekvivalenter har slutligen från sin undanskymda plats trätt fram bland vetenskapens aktuella problem.

p-Symolin hapetustuloksista typpihapolla.

J. Alfthan.

Jo aikaisemmin olen tutkinut p-symolin hapetus- ja nitraustuotteita. ¹⁾ Muiden töiden vuoksi on nämä tutkimukset kuitenkin täytynyt keskeyttää useamman kerran. Tarkoitukseni nyt on ollut ottaa selville mitenkä symolista eräissä olosuhteissa typpihapolla käsiteltäessä muodostuu p-tolylihapo. Samoin olen koettanut selvittää eräitä reaktioita, mitkä mahdollisesti voisivat olla yhteydessä nitroryhmän sijoituessa isopropyliiryhmän tilalle symolia typpihapolla käsiteltäessä.

Symolia ²⁾ käsiteltiin ennen käyttämistä eroitussuppilossa pari kertaa rikkihapolla, pestiin muutaman kerran vedellä, kuivattiin kalsiumkloridilla ja tislattiin kolme kertaa fraktioiden käyttämällä kolonnia.

Hapetukseen käytettiin typpihappoa ominaispainoltaan 1,38 ja 1,4.

Temperatura vaihteli eri kokeissa —10 asteesta +50 asteeseen. Hapetus toimitettiin lasiastiassa, mikä oli varustettu hiotulla lasitulpalla, lasisekoittajalla ja elohopea sulkijalla. Lisäksi tuli sekoitusastiaan kaksi johtoa. Toisesta tiputettiin symoli tai typpihappo. Toista myöten taasen johdettiin reaktiossa muodostuneet kaasut pois.

Eräissä kokeissa tiputettiin typpihappo symoliin. Eräissä taas pantiin koko typpihappomäärä yhdellä kertaa. Joissakin kokeissa tiputettiin symoli happoon.

p-Tolylihapon muodostuminen.

Aikaisemmin olin käsittänyt tolylihapon muodostumisen typpihapolla symolia hapetettaessa siten, että symolin isopropyli-

¹⁾ Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 27, 58 (1918): 277, 92 (1918); Eräitä p-symolin biderivateja koskevia tutkimuksia (Väitöskirja, Helsinki 1919). B. 53, 97 (1920).

²⁾ Professori *Aschan*'ille, joka hyväntahtoisesti on minulle antanut symolia lausun kiitollisuuteni.

ryhmän hiili hapettuu etupäässä hiilidioksidiksi ja vety vedeksi. Havaittuani kuitenkin eräistä hapetuskokeista, ettei typpihappoa kulunut symolia tolylihapoksi hapetettaessa lähimainkaan niin paljon kuin tällainen reaktio normalisella tavalla olisi vaatinut, tulini reaktion kulkua seuranneeksi tarkemmin.

Tätä varten johdettiin reaktiossa muodostuneet kaasut pesupullojen lävitsä, joissa oli eri liuoksia kaasujen sitomiseksi. Tutkiessani sitten pesupullojen nesteet havaitsin muutamissa selvän syanivedyn hajun. Berlinin sinisellä ynnä muilla reaktioilla saatiinkin syanivety selvästi osoitetuksi. Tämän kaasun muodostuminen jo selvästi todisti, ettei ainakaan kaikki isopropyliiryhmän hiili, mikä oli reaktiossa mukana, ollut hapettunut hiilidioksidiksi.

Koska syanivedyn muodostuminen oli uusi ja aivan odottamaton havainto uhrattiin verrattain paljon työtä, jotta saataisiin selville, missä olosuhteissa ja miten sitä muodostui. Täten tuli määrättyksi missä temperaturissa syanivetyä alkoi kehittyä ja kuinka kauan sitä jatkui. Eräissä kokeissa määrättiin myös sen paljous. Koska kuitenkin nämä työt olisivat liikaa yksityiskohtaisia, ei niitä tässä yhteydessä esitetä.

Symolin hapetus- ja nitraustuotteita tislattaessa sattuu usein 135—160:ssä asteessa vilkas kaasun kehittyminen. Joskus suurempia määriä tislattaessa varomattomasti voi kolvi räjähtääkin ¹⁾. Koska oli mahdollista, että tässä reaktiossa kehittyi syanivetyä, johdettiin siinä muodostuvat kaasut veteen. Vedessä tuntuikin selvä syanivedyn haju ja tuli sitä siinä berlinin sinisellä y. m. reaktioilla selvästi osoitetuksi.

Syanivedyn muodostuminen hapetuksissa typpihappoa käytettäessä on verrattain harvinaista, vaikkakin tunnetaan eräitä tällaisia tapauksia. Siten mainitsevat esim. *Meyer* ja *Müller* ²⁾ sekä *Pröpper* ³⁾ saaneensa syanivetyä hapetuksissa typpihapolla. Tavallisesti muodostunee ensiksi isonitrosoyhdistyksiä ⁴⁾, mitkä hajaantuessaan antavat syanivetyä. Tässä minunkin havaitsemassa tapauksessa tapahtuu siten. Onnistuin nim. isoiloimaan symolia

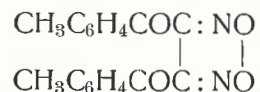
¹⁾ Jo 1917 oli tämän kirjoittaja tällaisen räjähdysten seurauksista työkyvyttömänä pari kuukautta.

²⁾ B. 16, 608 (1883).

³⁾ A. 222, 46 (1884).

⁴⁾ *Hantzsch*, A. 222, 65 (1884).

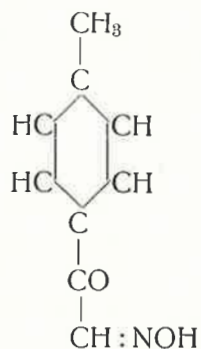
typpihapolla hapettaessa saaduista tuotteista erään 124—125 asteessa sulavan yhdistyksen. Aluksi luulin sen olevan uuden. Kun sitten myöhemmin olin tilaisuudessa tutkimaan kirjallisuutta tarkemmin havaitsin, että *Fittica* ¹⁾, *Landolph* ²⁾, *v. Gerichten* ³⁾ ja *Holleman* ⁴⁾ ovat sen jo paljoa aikaisemmin saaneet esille. Hollemannin mukaan on mainittu yhdistys ditolyglyoksimperoksidia. Sen kaava on



Tämä yhdistys kiteytyy alkoholista valkoisina neulasina. Se on verrattain vaikealiukoinen alkoholiin, helppoliukoinen eteriin, mutta sängen vaikealiukoinen petroleumeteriin. Se rupeaa hajaantumaan jo 140:ssä asteessa. Rikkihapolla käsiteltäessä saadaan tolylihappoa.

Holleman valmisti ditolyglyoksimperoksidia myös käsittelemällä p-tolylmetylketonia typpihapolla.

Peroksidi muodostuu symolista siten, että ensin saadaan typpihapon vaikutuksesta p-tolylmetylketonia. Tästä muodostuu sitten typpihapon edelleen vaikuttaessa isonitroso-p-tolylmetylketonia



mikä hajaantuessaan antaa syanivetyä ja p-tolylihappoa.

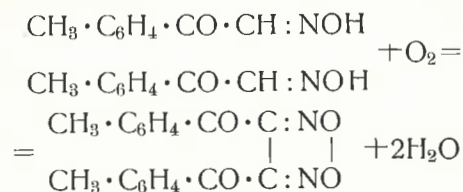
¹⁾ A. 172, 313 (1874); B. 7. 1357 (1874_{II}).

²⁾ B. 6, 936 (1873_{II}).

³⁾ B. 10, 1249 (1877_{II}); B. 11, 1091 (1878_I).

⁴⁾ B. 20, 373 (1887_{III}); B. 20, 3359 (1887_{II}); B. 21, 2835 (1888_{II}).

Kun sitten isonitrosoketonia käsitellään taas typpihapolla hapettuu se, kuten myöhemmin osoitetaan, peroksidiksi;



joka myöskin hajantuessaan antaa p-tolylihappoa.

Tässä esitettyjen reaktioiden selvittämiseksi tehtiin joukko kokeita. Näistä kuitenkin ainoastaan pieni osa tässä selvitetään.

Isonitroso-p-tolylmetylketonia ei kirjallisuudesta päättäen liene valmistaneet muut kuin *Müller* ja *Pechman* ¹⁾. He laittoivat sitä p-tolylmetylketonista, amylnitritistä ja natriumalkoholatista. Sen sulamispisteeksi ilmoittavat he 100°.

Isonitrosoyhdistystä valmistettiin tässä työssä seuraavalla tavalla:

10,0 g p-tolylmetylketonin (symolista valmistettua) ja 8,8 g amylnitritin seokseen pantiin huoneen lämmössä 1,8 g natriumia liuotettuna 40 cm absolutista alkoholia. Kun natriumalkoholati pantiin joukkoon muuttui seos väriltään ruskeaksi. Samalla rupesi eroittumaan kiteitä. Reaktio sai jatkua kylmässä useampia päiviä, jonka jälkeen sakka eroitettiin filtraamalla imusuppilossa. Pestiin muutamia kertoja eterillä. Liuotettiin sitten sakka kylmään veteen ja käsiteltiin lasketulla määrällä jäätikkää, jolloin muodostui vaalean keltainen sakka, mikä eroitettiin taas imusuppilossa ja pestiin muutamia kertoja kylmällä vedellä sekä kuivattiin vakuuissa. Tämän jälkeen käsiteltiin hiilitetrakloridilla, johon ainoastaan osa sakasta liukeni. Liukenematon osa ei sulanut vielä 240:ssä asteessa. Sitä ei vielä ole tarkemmin tutkittu.

Hiilitetrakloridiin liukeneva kiteytettiin uudelleen tetrakloridista. Sulamispiste oli 101—105°. Kun oli pari kertaa vielä uudelleen kiteytetty oli sulamispiste 105—106°.

Isonitrosoyhdistys kiteytyi valkoisina neulasina. Se oli helposti liukeneva bentsoliin, alkoholiin ja eteriin, verrattain vaikealiukoinen hiilitetrakloridiin sekä liukenematon petroleumeteriin.

¹⁾ B. 22, 2560 (1889_{II}).

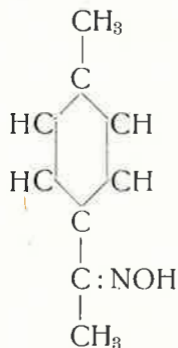
Kun nitrosoyhdistystä lämmitettiin yli sulamispisteen rupesi noin 135:ssä asteessa muodostumaan kaasua ja samalla yhdistys ruskettui. Kaasu oli syanivetyä. Samalla muodostui p-tolyli-happoa.

Osaa nitrosoyhdistyksestä käsiteltiin suurella ylimäärällä typpi-happoa (1,38) huoneen lämmössä. Alussa muodostui öljy, mikä kuitenkin vähitellen kovettui. Kun seos oli yön seissut, miedon-nettiin vedellä ja filtrattiin. Pestiin sitten sakka muutamia kertoja vedellä ja kylmällä alkoholilla sekä painettiin fajansille. Sulamis-piste oli 116—124°. Kun oli pari kertaa uudelleen kiteytetty alkoholista oli sulamispiste 124—125°. Sekoituskoe symolista suoraan typpihapolla saadulla ditolyglyoksimperoksidilla antoi saman sulamispisteen.

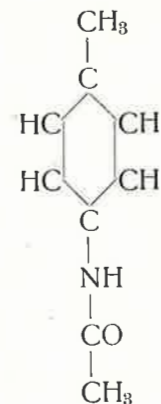
Kun nitrosoyhdistystä käsiteltiin natriumhydroksidiliuoksen kanssa voitiin liuoksessa osoittaa syanivetyä runsaasti. Suola-hapolla happameksi tehtäessä erottui valkea sakka. Tämä eroitettiin filtraamalla, pestiin pari kertaa vedellä sekä kiteytettiin alkoholista kolme kertaa uudelleen. Sulamispiste oli 177—178°. Sekoituskoe p-tolylihapon kanssa ei muuttanut sulamispistettä.

Nitror ryhmän sijoittuminen isopropyyliryhmän tilalle.

Kuten tunnettua syntyy melkein aina symolia käsiteltäessä typpihapolla tai typpihapon ja rikkihapon seoksella välitulok-sena p-tolylmetylketonia. Ei ole mahdotonta, että tästä keto-nista voisi muodostua edellä mainitussa reaktiossa eräissä olo-suhteissa sen oksimi, metylylasetoksimi



Tämä oksimi toisiintuu helposti kuten myöhemmin tullaan osoittamaan Beckmannin ¹⁾ mukaan asettoluidiksi



Asettoluidista voinee sitten vaikeuksista typpihapolla tai typpi-hapon ja rikkihapon seoksella käsiteltäessä sopivissa olosuhteissa muodostua nitrotoluoleja.

Kuitenkaan en vielä ole onnistunut symolin nitraus- ja hapetus-tuloksista isoiloimaan oksimia enkä myöskään asettoluidia. Tois-taiseksi ainakaan ei siis ole todistuksia siitä, että tässä selvitetävä reaktio todellakin tapahtuisi yllä esitetyn hypotesin mukaisesti.

p-Tolylmetylketonin oksimia on hyvin vähän tutkittu. Kirjalli-suudesta päättäen sitä ovat valmistaneet ainoastaan *Vidman* ja *Bladin* ²⁾.

Oksimia valmistin seuraavalla tavalla:

5,0 g symolista valmistettua p-tolylmetylketonia, 75 cm alko-holia, 2,6 g hydroksylaminklorhydratia ja 3,7 g bariumkarbonati keitettiin pystyputken alla n. 6 tuntia. Filtrattiin bariumkarbonati ja -kloridi pois. Tislattiin sitten suodoksesta alkoholi. Raa'an tuotteen sulamispiste oli 80—85°. Parin uudelleen kiteyttämisen jälkeen petroleumeteristä oli sulamispiste 86—87°. Vidman ja Bladin ilmoittavat sen olevan 88°.

Oksimi on vaikealiukoinen hiilitetrakloridiin ja petroleum-eteriin, mutta helpoliukoinen alkoholiin ja eteriin.

¹⁾ B. 20, 2581 (1887_{II})

²⁾ B. 19, 587 (1886_I).

Oksimi ei hajaantunut lämmitettäessä 150—200 asteeseen.

Kun oksimia käsiteltiin vesihauteella ylimäärällä rikkihappoa tai rikkihapon ja jääetikan seoksella, toisiintui se $\frac{1}{2}$ —1 tunnissa helposti asettoluidiksi s. p. 148—149°.

Hangossa 28. 8. 1924.

Hartsframställning i Amerika genom extraktion av stubbar.

Av Onni O. Ojala.

Såsom bekant har ända intill senaste tid framställningen av harts (kolofonium) skett så gott som uteslutande genom att terpentinet avdestillerats ur kådan från diverse Pinus-arter. Destillationsåterstoden utgöres då av harts. Under de senaste 20 åren har emellertid mycket arbete nedlagts på att även kunna utnyttja annat hartsrikt material såsom stubbar, döda träd o. dyl. Speciellt gjordes under krigstiden vidlyftiga försök såväl i denna som delvis också i annan riktning, icke blott utomlands utan även här i Finland, utan att likväl några bestående resultat uppnåddes, om man undantager Amerika. Här har nämligen en framställning av harts, baserad på extraktion av stubbar, erövrat en fast position.

Detta nya slag av harts går där under namn av „wood-rosin“ (träharts) till skillnad från det ur kåda framställda vanliga hartset „gum-rosin“. Den största tillverkaren i Amerika av detta nya harts är firman Hercules Powder Co., Wilmington, Del., med ett aktiekapital av 20 milj. dollars. Firman ifråga är egentligen en av Amerikas största sprängämnestillverkare med 16 fabriker för detta ändamål. Dessutom äger den också 3 stora hartsfabriker, vilka årligen tillsammans producera c. 45 000 tons harts, 6 000 tons „wood-turpentine“ och c. 4 000 tons s. k. „pine oil“ (tallolja).¹⁾

Att denna firma slagit sig på hartsframställning, förefaller kanske något egendomligt. Stubbrytningen sker emellertid med tillhjälp av sprängämnen, varvid rätt avsevärda mängder

¹⁾ I denna ingår till övervägande del terpineol, dessutom fenylalkohol, cineol, borneol samt spår av kamfen och metylkavikol. (Se Gildemeister u. Hoffmann: Die ätherischen Öle. Leipzig 1910. Bd. 11. S. 104.).

sådana förbrukas. Dessutom visar tillverkningen av vanligt harts ur kåda en stark minskning, varför man har att i framtiden räkna med en stark efterfrågan på harts med ty åtföljande goda priser. Enligt en av sekreteraren i U. S. Department of Agriculture, E. F. Meredith, den 1 juni 1920 till amerikanska kongressen inlämnad rapport, har framställningen av vanligt harts, och samtidigt naturligtvis också terpentin, under perioden 1900—1920 nedgått med c. 50 %.

På ovan anförda grunder begynte därför Hercules Powder Co. utföra stubbrytningsförsök, härvid livligt understödd av U. S. Department of Agriculture, som var i högsta grad intresserat av att de stora amerikanska stubbmarkerna bragtes i odlingsbart skick. Resultatet visade, att utbytet stubb per acre utgjorde mellan c. 3,7 och 7,6 ton, motsvarande c. 9—19 ton stubb per ha. Följden blev, att firman ifråga beslöt sig för att upptaga detta stubbrytningsarbete och stubbarnas vidare bearbetning till harts och terpentin i stor skala på sitt program. Detta förädlingsätt av stubbar var emellertid icke någon direkt nyhet. I Amerika tillverkades detta harts försöksvis redan sedan 1907, och i något större skala sedan 1910, då 14 000 fat eller c. 2 600 ton producerades. Också i Europa har en liknande industri länge utövats och utövas ännu speciellt i Österrike, ehuru i ganska blygsam skala. Förrän en närmare beskrivning på Hercules Powder Co:s metod att utvinna sitt harts lämnas, må med några ord tillverkningsättet för det vanliga kådhartset beröras. Detta uppvisar nämligen många intressanta detaljer. De vanligaste trädslagen, som i Amerika beskattas på kåda, äro som bekant den s. k. „longleaf yellow pine“ (*Pinus palustris*), den s. k. „Cuba-tallen“ (*Pinus caribaea* el. *heterophylla*) m. fl. Kådabeskattningen sker under månaderna mars-oktober och försiggår numera huvudsakligen i staterna Florida, Georgia, Louisiana, Alabama, Mississippi och Texas. Själva kådatappningen, så intressant den än är, måste av utrymmesskäl lämnas därhän. Destillationsanläggningarna, vilkas antal i Amerika uppskattas till c. 2 à 3 000, äro synnerligen primitiva. Vanligen bestå de av ett bränskjul med en destillationskittel. Föreståndaren är i de flesta fall en neger med en eller två dyliska till sin hjälp. Om själva destillationen kan sägas, att den under de senaste 50 à 60 åren knappast gjort några som helst fram-

steg. Destillationskittlarna, som äro av koppar, rymma vanligen 1 500 till 4 000 ltr och äro försedda med lock, från vilket ett rör via en kylare leder till ett förlag, vanligen bestående av en trätunna. Upphettningen sker i de flesta fall genom direkt låga under kitteln. Då kådan redan från början innehåller vatten, kommer hela processen att vara ett slags vattenångdestillation. Det första destillatet, som kommer över, består av ungefär 45 % terpentin och 55 % vatten. När så gott som allt vatten gått över, höres ett egendomligt ljud vid ändan av kylarröret. Negern tillsätter då litet vatten och destillationen fortsättes till dess att ett prov av destillatet i ett provrör visar ett skikt av mindre än 1 cm. terpentin ovanpå vattnet. Operationen är således synnerligen primitiv och någon termometer eller andra liknande moderna hjälpmedel komma icke till användning. De ersättas av negerns öra och dennes vana vid processen i allmänhet. Att t. ex. en överhettning av hartset lätt kan inträffa, är sålunda intet att förvåna sig över. När destillationen är slutförd, silas hartset först genom en kopparsil med c. 1 cm stora hål, och på vilken dessutom är placerad rå bomull. Under den första silen finnes en annan med mycket fina öppningar, och då hartset passerat denna, hamnar det direkt i hartstunnan och är färdigt att sändas ut i handeln.

I motsats till det ovanstående sker tillverkningen av Hercules hartset fullt fabriksmässigt. De tre fabrikerne ligga i Gulfport, Brunswick och Hattiesburg, i närheten av stora stubbmarker. Den största fabriken förbrukar ensam 500 ton stubb per dag och alla tre fabriker tillsammans c. 1 000 ton. Allt eftersom stubbarna brytas, bygges en smalspårig bana för transporten av desamma. Vid den största fabriken finnes redan en sådan av c. 100 km längd. De små lokomotiven använda det ut-extraherade stubbmaterialet som bränsle. Den stubb, som brytes, innehåller c. 20—50 % harts, ja stubbar med en harts-halt av ända upp till 62 % hava påträffats. Stubbar med under 20 % harts anses i allmänhet icke göra en bearbetning lönande.

Då de med stubb lastade vagnarna anlända till fabriken, in-växlas de på ett spår, längs vilket på vardera sidan löper en lång, med kättingtransport försedd bro. Stubbarna lossas på

denna och transporteras längs densamma upp till ett tuggverk. Då stubben passerat detta, ha de enskilda stickorna en längd av c. 2 cm och en tjocklek av 0,5—1 cm. Den påfyller nu i stående cylindriska extraktorer. I den största fabriken finnes 20 st. dylika. Dimensionerna äro c. 4—5 m i höjd och 1 1/2—2 m i diameter. De hava en öppning upptill för påfyllandet av stubbmaterialet samt för avlägsnandet av detsamma en stor öppning på sidan nära bottnet. Stubben vilar inuti extraktorn på ett nät eller galler några tum ovanom bottnet. Direkt ånga kan påsläppas genom bottnet. Dessutom finnes under gallret en kopparspiral för indirekt upphettning. Då extraktorn påfyllts med färsk stubbsplint och de båda öppningarna omsorgsfullt stängts, påsläppes direkt ånga och terpentinet avdestillerar. Detta råterpentin passerar en kylare och uppfångas i en avskiljare. Denna arbetar kontinuerligt i det att det terpentin, som samlas på ytan, får rinna till en behållare, medan vattnet åter borttrinner genom ett rör i bottnet. Då ångbehandlingen pågått c. 4 à 5 timmar, är terpentinet nästan fullständigt avdrivet. I extraktorn påfyller då hett gasolin, så att stubben fullständigt täckes av detsamma. Indirekt ånga påsläppes och extraktionen får försiggå så länge, att större delen av hartset är utlöst. Extraktet avtappas därefter i ett tvättningskärl av ungefär samma utseende som en extraktor. När extraktet insläppes i närheten av bottnet, dirigeras en stråle kallt vatten mot detsamma. Härigenom avkyles extraktet och samtidigt avskiljes en viss mängd av en svart massa kallad „nigger“, som annars betydligt skulle nedsätta hartsets färg. Stubben i extraktorerna avtvättas ytterligare med hett gasolin. Detta tvättgasolin, som innehåller endast obetydligt harts, påfyller sedan i en extraktor med färsk stubb. Extraktionen sker sålunda kontinuerligt och det så, att hartslösningen tömmer ungefärligen en gång i timmen från varje extraktor. Hela extraktionen av varje omgång färsk stubb räcker c. 16 timmar. Förrän stubben tömmer ur extraktorn, påsläppes direkt ånga för avdrivande av lösningsmedlet, vilket tager c. 5 timmar i anspråk. Denna operation måste företagas med största noggrannhet och är synnerligen viktig både med hänsyn till räntabiliteten och fabriken säkerhet mot explosioner. Den blandning av vatten och lösningsmedel, som passerar kylaren, uppsamlas i

en avskiljare av samma konstruktion som den för separerandet av råterpentinnet använda.

Det extraherade stubbmaterialet utfömmes genom sidoöppningen i extraktorn och användes huvudsakligen som bränsle. En mindre del av detsamma finner också användning som förbränningsmaterial i diverse sprängämnen.

Det erhållna råterpentinnet rektificeras genom destillation från i detsamma ingående pine oil, vilken sistnämnda åter i sin tur också renas genom destillation.

Harts-gasolinlösningen befrias genom destillation från lösningsmedlet, vilket grundligt rektificeras och sedan ånyo deltagar i fabriktionsprocessen. Då lösningsmedlet avgått, återstår s. k. råharts — en blandning av harts och pine oil.

Åtskiljandet av dessa två ämnen är en ganska svår operation, av vilken det färdiga hartsets beskaffenhet dessutom i hög grad är beroende. För processen ifråga komma speciella patenterade evaporatorer till användning. De ha formen av horisontala cylindrar, innehållande ett stort antal små koppartuber. Dessa äro i vardera ändan av evaporatorn hopfogade, så att de bilda avskiljda grupper om fem rör. Arbetet i dessa apparater sker under reducerat tryck. Först passerar råhartset, som ännu innehåller något lösningsmedel, en s. k. lågtrycks-evaporator, varvid de sista resterna lösningsmedel avlägsnas. Inuti evaporatorn passerar hartset först i en tub från ena ändan av evaporatorn till den andra, återvänder sedan i en annan tub, passerar därpå en tredje o. s. v. Efter denna behandling försiggår en likadan i en högtrycksevaporator, då pine oil'en avdestillerar. Uttrycken lågtryck och högtryck hänföra sig till den indirekta ånga, som användes för uppvärmningen av evaporatorerna. Det färdiga hartset lämnar dessa apparater i smält tillstånd och rinner till en behållare, utrustad med ång- och vattenspiraler, så att hartsets temperatur noggrant kan regleras. I flytande form påfyller hartset sedan i faten och är då det stelnat färdig handelsvara.

Genomsnittsanalysen av det sålunda erhållna hartset är:

Färg	Rubinröd.
Syratal	150—155.
Förtvålningstal	163—165.

- Oförtvålbart 6—10 %.
- Smältpunkt 175—180° F. (= 80—85° C.)
- Askhalt max. 0,02 %.

Som jämförelse kan nämnas, att *Schwalbe* och *Küderling* ¹⁾ för amerikanskt harts funnit sodatalen variera mellan 11,11 och 12,22, samt hos franskt harts mellan 11,17 och 12,13. I genomsnitt anse de handelshartser hava sodatalet 11,3. Dessa sodatal hänföra sig till natriumhydroxid. Omräknas de emellertid till kaliumhydroxid, fås för det amerikanska hartset förtvålnings-talen 155,8—171,3, och för det franska 156,6—170,1. Medelvärdet 11,3 motsvarar 158,4. Syratalen åter variera enl. nämnda författare mellan 150 och 180. Det oförtvålbara uppgiva de till mellan 6 och 8 %. Askhalten till 1 à 1 1/2 %, medan för-oreningar i allmänhet kunna uppgå ända till 5 %.

Vad som sålunda är speciellt utmärkande för det nya hartset, är dess stora renhet och dessutom dess jämnhet såväl vad färg som sammansättning i övrigt vidkommer. En nackdel hos detsamma är däremot, att det erhålles endast i en färg, som dessutom är ganska mörk och ungefärligen motsvarar färgen hos vanligt harts av kvaliteten „F“. Det kan emellertid rekommenderas i alla de fall, där vanligt „F“. harts kommer till användning.

Hercules hartset har snabbt funnit avsättning i de flesta hartsförbrukande industrier. Bl. a. finner det användning vid ett flertal finska pappersbruk och har det visat sig, att dess limningsförmåga är fullt ut lika god som det vanliga hartsets, ja endel hålla det t. o. m. för betydligt bättre. Till sitt pris är detta nya harts c. 10 à 15 % billigare än vanligt harts av motsvarande märke.

Följande siffror, utvisande huru produktionen av stubbharts raskt stigit i Amerika, må här anföras:

1914.....	c.	5 300 tons.
1918.....	„	22 200 „
1919.....	„	28 500 „
1920.....	„	32 400 „
1923.....	„	65 000 „

¹⁾ Se Carl Hoffmann: Praktisches Handbuch der Papierfabrikation. Dritte umgearb. Aufl. 3 Bd. Berlin 1923. S. 28.

Som en jämförelse kan nämnas, att Finlands årsbehov av harts är i runt tal 2 500 tons. Av Amerikas totala produktion torde f. n. c. 12—15 % utgöras av stubbharts.

Till slut kan ännu nämnas, att Hercules Powder Co. för sina hartsfabriker inrättat försökslaboratorier sysselsättande f. n. 16 kemister.

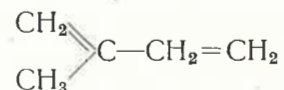
Om ett nytt syntetiskt terpen jämte homologer.

Föredrag vid Kemistsamfundets sammanträde den 8 oktober 1924

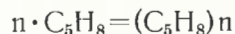
av *Ossian Aschan*.

I.

Redan för ca 15 år sedan lärde man att på ett enkelt sätt, som upptäcktes å *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & C:o*, att ur kolvävet *isopren*, C_5H_8 , med strukturen



framställa den i naturen i ett stort antal växter alstrade, mycket högmolekulära kautschuken. Detta skedde genom en under kortare eller längre tid varande svag upphettning av isoprenet vid en temperatur, understigande 100° , med eller utan tillsats av vissa ämnen, som katalytiskt påskynda kondensationen och polymerisationen, ty sannolikt spelar vardera processen härvid sin roll. Att här söka utreda, huru man kan tänka sig detta, skulle vid detta tillfälle föra oss för långt. Teoretiskt intressant är, att till grund för kautschukbildningen, som enklast kan uttryckas genom skemat:



ligger isoprenet, vars bildning och viktiga roll vid alstringen inom växtorganismen av vissa allmänna massprodukter av densamma, vi påminna här t. ex. om hartssyror, terpener, seskviterpener, di-, triterpener och polyterpener, jag nyligen inför Kemistsamfundet¹⁾ framhöll och illustrerade genom enkla formler.

Av närmare intresse för min framställning i dag är att man redan tidigare såsom biprodukt vid isoprens polymerisering påvisat uppkomsten av ett terpen, som av alla härmed syssel-

¹⁾ Vid april-mötet i år.

satta forskare uppgivits vara dipenten¹⁾. Detta terpen har i alla fall uppkommit vid högre, t. o. m. vid mycket hög temperatur ($250-270^\circ$), varvid i de extrema fallen redan dissociation resp. en därpå följande isomerisation icke var utesluten, något som blev mig klart vid mina arbeten över isopren- samt kautschukframställningen för mera än 10 år sedan. För att senare undersöka detta samt kautschukbildningen vid vanlig värmegrad, insmältes år 1913 250 g medels *Harries'* och *Gottlobs* isoprenlampa framställt och renat isopren i ett med koldioxid fyllt glaskärl, som förvarades i en bleckhylsa i ett mörkt skåp vid laboratorierummets temperatur. Först efter c. 10 år undersöktes innehållet okulärt. Provet hade blivit mycket trögflytande, och då denna egenskap synbarligen icke vidare tilltog under föregående vinter, så öppnades kärlet och dess innehåll undersöktes.

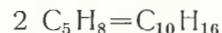
Isoprenet avdestillerades dels med vattenånga dels i vakuum, varvid ca 10 % av det ursprungliga isoprenets vikt kvarblev såsom en nästan genomskinlig kautschukliknande massa, som för närvarande är föremål för undersökning. Denna massa ägde en egendomlig icke alldeles angenäm samt vidhäftande lukt, som jag till först hänförde till någon högre kondensationsprodukt. Emellertid framgick det, att den tillkom en lättflytande vätska med högre kokpunkt än isoprenets (vid ca 35°), och därav övergick, då oljan fullständigt befriats från isopren, ca $\frac{2}{3}$ vid $171-172^\circ$ och återstoden vid $172-174$. Efter omfraktionering erhöles följande fraktioner, varvid alltid en oljartad rest kvarblev i kolven:

Fördroppar	0,2 g, $d_4^{20} =$	—
vid $171-172^\circ$	4,2 " "	$= 0,8535$
" $173-175^\circ$	1,6 " "	$= 0,8552$
" $175,5-178^\circ$	1,2 " "	$= 0,8603$

Vid 7 mm tryck kokade föreningen vid $50-53^\circ$. Det lyckades med denna ringa mängd av ca 7 g att fastställa, att ett terpen förelåg samt att även i övrigt någotsånär karakterisera den-

¹⁾ *Bouchardat*, C. r. **80**, 1846 (1875); **87**, 654 (1878); **89**, 361, 1117 (1879); *Bull. soc. chim.* [2] **24**, 112 (1882). *Tilden*, *Journ. ch. Soc.* **45**, 410 (1882). *Wallach*, A. 227, 293 (1885); B. **24**, 1538, 1540 (1891). *Lebedew*, C. Bl. **1918** 1, 1003.

samma. Av isoprenet hade således 2 moler sammanfogats till terpenet:



Vid analys erhöles följande tal:

0,1906 g gav 0,6180 g CO_2 och 0,2001 g H_2O .

Beräknat för

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$:	funnit:
C 88,24 %	88,43 %
H 11,76 "	11,66 "

Av kokpunkten och den egendomliga lukten, som även efter reningen gjorde sig gällande och i mycket förtunnad form påminte om lysgasens, i mera koncentrerad något om härsken bomolja, att dipenten icke föreligger, som kokar vid c. 175—176° och påminner om den angenäma lukten hos citronskal. Det nya terpenet bildar en dihydroklorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$, som kristalliserar i långa, i torrt tillstånd glanslösa nålar med smp. 51—52° och eger en stark men angenäm och karakteristisk lukt åt enbärsolja, medan dipentenets motsvarande förening smälter vid 50° och endast luktar obetydligt. En klorbestämning, varvid ur 0,0876 g erhöles 0,1207 g AgCl , gav Cl 34,09 % mot beräkn. 33,97 %.

Sammansättningen av dihydrokloriden visar, att monocyklistiskt terpen med enkel kolkärna sannolikt bildats. På grund av att det syntetiskt framställda karvestrenets dihydroklorid enligt *Baeyer* äger smältp. 52,5°, så kunde det erhållna terpenet möjligen föreligga. Häremot talar nu den lägre kokpunkten (karvestren kokar vid 175—176°) och dessutom att den blå sylvestrenreaktionen, som uppkommer vid tillsats av litet konc. svavelsyra till en lösning av en droppe karvestren i ättiksyreanhydrid, icke kan erhållas med det nya terpenet.

Dihydrokloridens smältpunkt överensstämmer även med terpinernas motsvarande förening och även kokpunkten för huvudfraktionen ganska nära med β -terpinenets (173—174°), varjämte det okända γ -terpinenet möjligen kunde koka vid 171—174°, medan det vanliga α -terpinenet eger kokp. c. 174—175° (medeltal av flere uppgifter i litteraturen). Mina tre fraktioner syntes

således till en början vara identiska med de tre terpinenerna ¹⁾, vilka leda till en och samma dihydroklorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$, med smp. 51,5—52°, såsom av nedanstående formler II, III och IV framgår och av *Wallach* redan påvisats för α - och β -terpinen. Emellertid visade det sig, att då jag, utgående från sabinen, (ur Ol. Sabinæ) framställde terpinen-dihydrokloriden enligt *Wallach*, så bildade de också den stora, starkt glänsande blad (smp. 51,5—52°), medan dess blandning med föreliggande, glanslösa, långa nålar av den nya hydrokloriden, som nämnt med smp. 51,5—52°, redan sintrade vid c. 25° och smälte närmare 30°. Identitet kunde således icke föreligga. Dessutom erhöles varken ur frakt. 1) eller 3) den för terpinen så karakteristiska nitrositen. Vidare bilda ur fraktionen 1), vars kokpunkt 171—172° ligger ganska nära β -terpinets, ej håller den av *Wallach* framställda, vid 154—155° smältande tetrabromiden utan endast en hartsartad produkt.

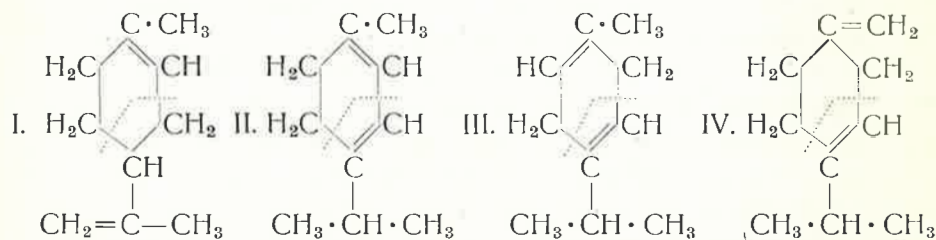
Det visade jag, att mina tre fraktioner mycket snart förhartsas och inom kort övergå i balsamartade oxidationsprodukter, varvid korken blekes liksom hos de vanligaste terpenerna t. ex. dipenten och pinen, varemot åtminstone det vanliga α -terpinenet hör till de mest beständiga av alla monocyklistiska terpenen.

Stereoisomeri kunde ännu komma ifråga. Men då av de hittills kända, enligt *Wallach* beredda dihydrokloriderna endast den ena geometriskt isomera formen alltid uppträder resp. är isolerbar i fast form, och detsamma kunde i förevarande fall konstateras, så är det sannolikt, också på grund av den relativt höga smältpunkten, att en isomer till hydrokloriden av något känt terpen ej föreligger. Då nu resp. cis- och transformen av samma terpen i blandning sänka varandras smältpunkt, varjämte cisformen, vilket av *Wallach* påpekats för cis-dipenten- och cis-terpinendihydrokloriderna, smälta vid lägre temp. än transformerna, så är man väl berättigad antaga att vår dihydroklorid är ny.

Vilken konstitution tillkommer nu det nya terpenet, som jag benämner *dipren*, vilket namn påminner om dess ursprungssubstans, isopren, samt dess följeslagare vid kondensationsprocessen, det egentliga polymprenet kautschuk?

¹⁾ Denna uppfattning gjordes av mig gällande senaste vår uti ett förelöpande meddelande till Kemistsamfundet.

Vid ett försök att erhålla en föreställning om sättet för de två isoprenmolekylernas anlagring till varandra så, att det minsta motståndet är att förvänta, så finner man att detta i fallet terpinen kan ske endast med svårighet, d. v. s. under en onaturlig platsväxling för dubbelbindningarna, t. ex. i jämförelse med dipentenets bildning. I formlerna I—IV, bland vilka I representerar dipentens II, III och IV de tre terpinernas konstitution, framgår detta av de genom de punkterade linjerna angivna uppdelningen:



Under den plausibla förutsättningen, att i allmänhet den kondensation lättast inträder, som är förenad med den minsta strukturförändringen i de påverkande molekylerna, så kan man exempelvis sluta till att bildningen av de tre terpinenstrukturerna ur två molekyler isopren måste ske vida mindre lätt än den av dipenten. Dipentens syntes borde därför ske lättare än terpinernas.

Då uppstår vidare följande fråga: om detta är riktigt och terpinenerna icke bildas, såsom ovan på experimentell väg visats, varför uppkommer ej något dipenten — eller åtminstone påvisbara mängder därav — under isoprenets 10-åriga uppbevarande vid vanlig värmegrad? Ett på försök grundat exakt svar kan ännu icke ges, emedan det nya terpenets konstitution är obekant. Detta borde vara mindre beständigt än dipenten, vilket, såsom påvisat är, uppkommer ur isoprenet mellan 150 och 270° och således vid denna temperaturintervall åtminstone övergående är beständigt.

Om nu det ovan gjorda antagandet om den relativa svårigheten för terpinenernas bildning är riktig, så kunde man i anslutning till *Ostwalds* sats om det stegvis skeende förloppet av kemiska reaktioner, enligt vilken sats den förening till först bildas ur ett visst system, som är obeständigast, uppställa följande tvänne satser:

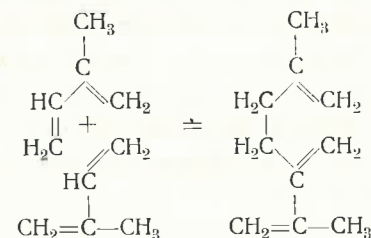
1. Vid polymerisation av tvänne isoprenmolekyler borde framför dipentenbildningen ett labilare ringterpen uppkomma ¹⁾.

2. Det nya terpenet tillkommer måhända en atomanordning, vilken vid vidare avgivande av det i etylenbindningen latent affinitetsöverskottet föredrager den, som tillkommer dipentenet.

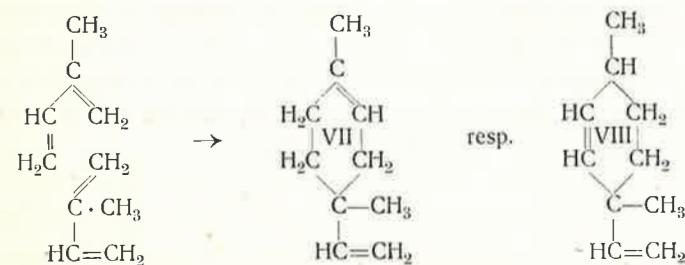
Dessa hypotetiska satser äro enligt min mening lättast förenliga med både vad föreliggande undersökning och de äldre erfarenheterna om den direkta dipentenbildningen ge vid handen. Under ovan framställda antagande, att isoprenet vid terpenbildningen lättast kondenseras så, att de minsta strukturförändringarna inom de tvänne isoprenmolekylerna ega rum, kommer uppspjälkningen av etylenbindningarna lättast ifråga. För att bilda ringen tillhörande ett monocykliskt terpen avlastas en dubbelbindning i vardera dessa molekyler i funktion, medan den andra blir oberörd.

Om nu ovanstående tvänne satser 1 och 2 äro riktiga, så äro härvid endast följande möjligheter V och VI förhanden ²⁾:

¹⁾ kanske efter det ett alifatiskt terpen med 3 dubbelbindningar, men med ännu efemärare existens bildats:



²⁾ Tillsvärdare tager jag icke den möjlighet i betraktande, att ett dimetyl-vinylcyklohexen (VII) eller dess isomer (VIII) skulle bildas, vilka ej kunna omvandlas i dipenten:



och utgöra, den ena en lägre, den andra en högre homolog till detta terpen.

De tre preparaten underkastades nu, vid den fortsatta undersökningen med biträde av stud. *Ilmari Krohn*, en undersökning, varigenom följande huvudsakliga resultat till en början erhöles.

1. Råprodukternas rening.

En viss mängd av dessa befriades till först genom destillation med vattenånga från vid uppbevarandet bildade kondensationsprodukter, vilka ur det dimera diprenet och dimetylisoprenet uppträdde i en mängd av c. 12,5 %, hos det dimera butadienet nu endast 4 à 5 %. De tre kolvätena övergingo därvid mycket lätt, såsom flyktiga, lättlörliga vätskor, vilka sedan i tur och ordning, efter torkning, uppdelades i två lika portioner, varav den ena rektificerades vid vanligt, den andra under förminskat tryck. Sedan kokpunkten sålunda blivit känd, fastställdes specifika vikten samt ljusbrytningen vid natriumljus. Den sistnämnda konstanten var här synnerligt viktig, emedan det gällde att avgöra om kolvätena voro mono- eller dicykliska, ty deras kemiska förhållande, och isynnerhet additionsförmågan för halogenväte kan icke giva fullt säker upplysning därom, emedan även föreningar med en dubbelbindning och en cyklopropanring kunna additionellt upptaga 2 moler klorväte, bromväte m. m., liksom om tvänne dubbelbindningar förelåge. Att de tre nya kolvätena reagerade med *Baeyers* permanganatreagens behöver väl här knappast omnämnas. Lukten hos densamma var mindre behaglig, såsom redan för diprenet framhölls, och hos det lägsta kolvätet, som jag benämner **dibutadien**, för ett känsligare luktorgan t. o. m. aggressiv, medan den hos det dimera dimetylisoprenet, som jag kallat **dimetyldipren**, var mindre framträdande än hos dipren.

2. Dipren i fabrikspräparatet.

Det gällde till först att undersöka om detta vid något högre temperatur framställda kolväte var identiskt med huvudprodukten av det, som jag tidigare på ovan redan angivet sätt erhållit ur isopren vid vanlig temperatur i tillslutet kärl under 10 års tid och i mörker. Följande resultat åskådliggör detta.

A. Destillation vid vanligt lufttryck 8,5 g (vid 752 mm):

Fraktion: kp och vikt i g.:	d 20/4	n_D	Molrefraktion ur för- söken:	beräk- nat:
Fördroppar 0,6 g	—	—	—	—
1) 171,5—173° 4,8 "	0,8451	$n_{23,4/D} = 1,4966$	45,08	45,25
2) 173 —175° 1,1 "	—	$n_{21,8/D} = 1,47104$	—	—
3) 175 —176° 0,55 "	—	$n_{23/D} = 1,47134$	—	—

B. Destillation vid förminskat tryck (8,5 g vid 16—18 m).

Fördroppar 0,3 g	—	—	—	—
1) 68,5—69° 5,0 "	0,8446	$n_{23,2/D} = 1,46946$	45,08	45,25
2) 75 —75,5° ¹⁾ 2,0 "	0,8494	$n_{23,4/D} = 1,47045$	44,91	—

Analys: 0,2216 g subst. gav 0,7160 g CO₂ och 0,2311 g H₂O. Beräknat för C₁₀H₁₆: C 88,24 %; H 11,76 %. Funnit: C 88,11 %; H 11,60 %.

Härav framgår, att det i fabriken vid kautschukberedningen ur isopren erhållna kolvätet är identiskt med det av mig genom långvarig, 10-årig kondensation vid rumsvarme bildade diprenet. Molrefractionen visar, att **dipren** är ett monocykliskt terpen och således innehåller tvänne dubbelbindningar.

För att vidare befästa identiteten, framställdes dihydrokloriden ur huvudfraktionen av det mig tillsända kolvätet ånyo (se ovan). Därvid erhöles efter omkristallisation ur c. 80 % alkohol långa, i närvaro av moderluten glänsande nålar, vilka vid torkning synas glanslösa. Smältpunkten ligger vid 51,5—52°, och blandningsprovet med hydrokloriden av mitt dipren smälter vid samma temperatur. Blandad med dipenten eller terpinendihydroklorid erhöles, liksom då sistnämnda diprendihydroklorid användes, sintring redan från c. 25° och smältning vid omkring 30°.

Således existerar full identitet mellan de båda kolväteproven, och kan man vänta att erhålla ett rikligare råmaterial för diprenets vidare undersökning från det terpen, som bildas vid den tekniska kautschuk-beredningen ur isopren i stor skala.

¹⁾ Här föreligger tydligen en felobservation.

3. Dibutadien, C₈H₁₂.

Vid destillation av 21 g av det dimera kolväte, som jämte butadienkautschuk bildats vid den fabriksmässiga upphettningen av butadien, med vattenånga, erhöles efter torkning av kolväteskiktet i förslaget 20 g vätska. Uppdelat på två hälfter gav det vid rektifikationen följande resultat:

A. Destillation vid vanligt lufttryck (745 mm).

Fraktion. Kokp. och vikt i g.:	d 20/4	n _D	Molrefraktion ur för- beräk- söken: nad:	
Fördroppar 1,0 g	—	—	—	—
1) 125,8—126,5° 4,5 "	0,8290	n _{20,4/D} =1,46218	35,88	36,01
2) 126,5—127° 3,5 "	0,8289	" =1,46228	35,89	
3) 127 —129° 1 "	—	n _{21 /D} =1,46297		

B. Destillation vid förminskat tryck (74 mm¹⁾).

Fraktion.	d 20/4	n _{20/D}	Molrefraktion ur för- beräk- söket: nat:	
Fördroppar 0,3 g	—	—	—	—
1) 60—60,5° 6,2 "	0,8290	1,46238	35,90	36,01
2) över 60,5° 0,7 "	—	—	—	—

Analys: 0,1975 g substans gav 0,6430 g CO₂ och 0,1968 g H₂O. Beräkn. för C₈H₁₂: C 88,81 %; H 11,19 %. Funnit: C 88,79 %; H 11,07 %.

Även hos den lägre homologen till dipren föreligger således *ett monocykliskt kolväte med två dubbelbindningar*. Dihydrokloriden har ej tillsvidare erhållits i fast form. Formeln C₈H₁₂ är fastställd.

4. Dimetyldipren, C₁₂H₂₀.

Ur 20 g av fabrikspräparatet erhöles 17,5 g torrt kolväte, vars rektifiering gav följande resultat:

¹⁾ Trycket hölls avsiktligt så högt, emedan substansförlusten eljes hade varit för stor.

A. Destillation vid vanligt lufttryck (758 mm).

Fraktion. Kokp. och vikt i g.:	d 20/4	n _{20/D}	Molrefraktion ur för- beräk- söken: nad:	
Fördroppar 0,5 g	—	—	—	—
Huvudfraktion } 200,5—201,3° } 7,0 "	0,8505	1,47915	54,75	54,48

B. Destillation i vakum (12 mm).

Fraktion.	d 20/4	n _{20/D}	Molrefraktion ur för- beräk- söken: nad:	
Fördroppar	—	—	—	—
Huvudfraktion } 87,8—88,3° }	0,8505	1,47915	54,75	54,48

Analys: 0,2188 g substans gav 0,7022 g CO₂ o. 0,2386 g H₂O. Beräknat för C₁₂H₂₀: C 87,72 %; H 12,28 %. Funnit C 87,54 %, H 12,12 %.

Även i detta fall föreligger således *ett monocykliskt kolväte med två dubbelbindningar*.

Undersökningen fortsattes, för att om möjligt fastställa de tre kolvätenas struktur.

Dragförsök med läderprov.

(Medd. vid Finska Kemsitsamfundets möte den 12 november 1924).

Av *Joh. Aschan.*

Å I sektionen av materialprovningensanstalten vid Tekniska högskolan utföras utom dragprov med metallstavar och -trådar även bl. a. dylika försök med prov av läder, remmar, tyg för remmar m. fl. Emedan resultaten om dragförsök med läderprov, såvitt mig är bekant, ej tidigare blivit hos oss offentliggjorda, har jag tänkt, att de kanhända skulle intressera medlemmarna av Finska Kemistsamfundet att få del av dessa resultat.

Med läder förstås som bekant den delen av djurhuden, som genom att upptaga särskilda ämnen såsom vegetabiliska garvsubstanser, fetter, salter, såpor o. dyl. har övergått från det lätt till förruttelse övergående tillståndet hos råhuden till ett tillstånd av större motståndsförmåga mot yttre inflytanden. Medan råhuden genom torkning blir hornartad och genomskinlig samt vid närvaro av fuktighet lätt övergår till förruttelse, utgör lädret en tydligt fibrös, icke vidare genomskinlig vävnad samt har antingen en viss mjukhet och böjlighet (ovanläder, sämskskinn) eller en viss hårdhet och hållfasthet (sulläder). Det har t. o. m. i närvaro av fuktighet en stor förmåga att motstå förruttelse och övergår vid kokning med vatten icke alls eller blott litet till lim. De genom lämplig mekanisk och kemisk behandling förberedda bindvävsfibrerna i huden tråda vid garvningen i förening med och liksom omhöljas av det använda garvmaterialet liksom vid färgning den animaliska eller vegetabiliska fibern förenas med färgämnet. Härigenom hindras bindvävs-trådarna att vid torkning klibba samman med varandra.

Allt efter de olika slagen av hudar, som bearbetas, och de metoder, vilka vid garvningen användas, erhållas som omnämnt mycket olika produkter från det grova sullädet till det fina sämskskinnet. De olika sätten att garva kunna hänföras till

tre huvudgrupper: 1) egentlig eller vegetabilisk garvning (logarvning), varvid användes vegetabiliskt garvämne resp. garvsyra, 2) mineralgarvning, där man använder mineralsalter och 3) fett- eller sämskgarvning, varvid fett användes för själva läderbildningen. Vid logarvningen har man allt mera börjat att använda extrakt av garvämnen vid den s. k. extrakt- eller snällgarvningen. Av mineralgarvning särskiljer man flere olika slag, av vilka de viktigaste är s. k. vitgarvning eller -mätning (med alun och koksalt) och kromgarvning. Vid den senare använder man surt kromsyrat kali försatt med så mycket saltsyra, att kromsyran frigöres. Därpå förflyttas hudarna i ett bad av natriumhyposulfit försatt med saltsyra, varvid kromsyran reduceras till kromoxid, som utfaller på fibern och garvar denna. Vid sämskgarvningen kalkas och avhåras hudarna, varpå de insmörjas med tran eller något annat fett. Vid den vidare behandlingen oxideras fettet, som härvid förbinder sig med fibrerna, så att huden förvandlas till läder. Överskottet av fettet avlägsnas genom upprepade behandlingar med ljum sodalut.

Här nedan anföras resultaten från dragförsök med läderprov, vilka på uppdrag av särskilda firmor under de tre senaste åren sänts till Materialprovningensanstalten. Romorna och mäntremmarna märkta A till O blevo på uppdrag av en firma uppköpta av mig i olika affärer i Helsingfors och hänföra sig vanligen till remmar av kvaliteten N:o 2. Bottenläderproven N:ris 1—9 äro från inhemska läderfabriker och insända från en av dessa. Stor svårighet vid dragproven med romorna och mäntremmarna beredde deras höga fetthalt i det att de vid större belastningar hade benägenhet att utglida ur befästningskilarna. — De erhållna reaultaten utgöra vanligen medelvärdet av två försök.

A. Bottenläderprov.

Märke.	Hållfasthet.	Töjning.	Märke.	Hållfasthet.	Töjning.
N:o 1	1,81 kg/mm ²	7,3 %	N:o 7	2,44 kg/mm ²	5,1 %
N:o 2	3,0 "	3,25 "	N:o 8	1,27 "	2,85 "
N:o 3	2,71 "	3,0 "	N:o 9	1,97 "	8,0 "
N:o 4	2,73 "	5,5 "	Oimpregnerad	1,9 "	3,5 "
N:o 5	1,70 "	5,1 "	Impregnerad		
N:o 6	2,46 "	6,1 "	med „Vokal“	2,09 "	3,85 "

B. Maskinremprov.

Märke.	Hållfasthet.	Töjning.	Märke.	Hållfasthet.	Töjning.
Åström	4,15 kg/mm ²	1,7 %	Enkel	1,2 kg/mm ²	12,0 %
Prima tysk	2,18 "	9,3 "	D:o	1,7 "	10,6 "
Ideal	2,58 "	4,6 "	Fransk special	3,07 "	2,67 "
Engelsk	2,3 "	15,1 "	D:o	2,15 "	4,60 "
Åström	2,78 "	5,9 "	D:o	4,8 "	2,12 "
Dubbel	1,6 "	2,95 "	D:o	4,2 "	2,62 "
Enkel	1,8 "	8,1 "	D:o	3,15 "	1,65 "

C. Mäntremmar.

Märke.	Hållfasthet.	Töjning.	Märke.	Hållfasthet.	Töjning.
Mänttirahje			Mäntrem H	5,0 kg/mm ²	16,0 %
N:o 2	3,7 kg/mm ²	7,9 %	D:o I	2,5 "	20,15 "
Karhurahje			D:o K	2,9 "	3,75 "
N:o 2	1,96 "	16,4 "	D:o L	1,8 "	19,9 "
D:o	1,65 "	12,5 "	D:o M	3,4 "	17,6 "
Romar A	3,7 "	5,0 "	D:o N	3,09 "	7,9 "
D:o B	3,5 "	11,8 "	D:o O	5,03 "	6,4 "
D:o C	3,3 "	13,5 "	Mursu I	4,6 "	20,67 "
D:o D	3,05 "	16,9 "	D:o II	2,55 "	23,67 "
D:o E	1,3 "	11,1 "	Mänttiremmit	5,1 "	24,80 "
D:o F	3,7 "	7,9 "			

De med Mursu I och II märkta proven voro icke tillverkade av valrosshud utan av någon tunnare hudsart, sannolikt av sälhud. — Anmärkas bör, att vid en del av dessa remmar medföljde ett tjockare lager av det mjukare, mindre hållfasta skiktet från köttssidan, vilket naturligtvis ökade provets genomskärningsyta och minskade draghållfastheten per kg/mm². En annan orsak till de olika resultaten var även den olika lagringstiden hos den färdiga produkten, ty som bekant minskas lädrets goda egenskaper vid längre tids lagring.

För jämförelses skull må nämnas att professor Rudeloff å Riksprovningensanstalten i Berlin — Dahlem fann vid en serie av dragprov med remmar av logarvat läder hållfastheten hos dessa vara 1,5—3,6 kg/mm² vid en rivningslängd ¹⁾ av 1750—4570 m.

¹⁾ Vid material av ringa homogenitet samt hos dylika, där provstyckenas genomskärningsmassa är svår att exakt bestämma såsom t. ex. hos tygsorter, brukar man med rivningslängden förstå den längd av materialet, som det

I detta sammanhang må omnämnas att även tiden, under vilken dragprovet utföres, utövar ett väsentligt inflytande på provresultaten. Så fann t. ex. Leloutre, att draghållfastheten hos läder vid en försökstid av 1 timme 26 minuter var 3,01 kg/mm² medan den efter en försökstid av 166 dagar var blott 2,0 kg/mm².

skulle böra hava för att brista av sin egen tyngd, om det skulle fritt få hänga ned vid befästningsstället. Betecknas brottbelastningen med P kg och vikten per en meter av materialet med g kg, så är rivningslängden $L_g = \frac{P}{g}$ meter.

Till Kemistsamfundets medlemmar.

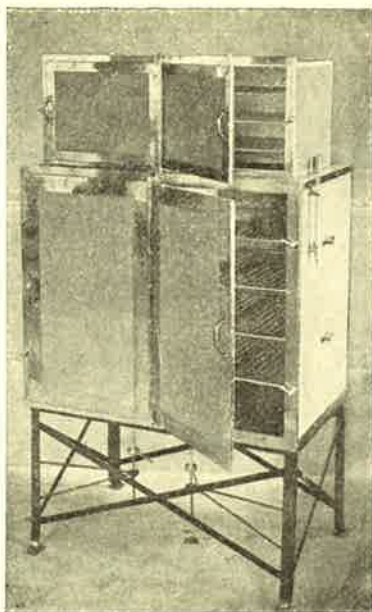
Enär det upprepade gånger förekommit att Samfundets meddelanden ej kunnat tillställas medlem på grund av att denne bytt om bostad och den nya adressen varit för Samfundet obekant, uppmanas Samfundets medlemmar härmed att anmäla om adressförändringar till Samfundets sekreterare fil. dr K. Buch Helsingfors, Konstantinsg. 8 tel. kl. 10—4 50 92 övriga tider 22 452. Vidare uppmanas Samfundets medlemmar att göra anmälan om intagning av nya medlemmar **skriftligt** och uti anmälningslappen jämväl upptaga den till intagning föreslagna personens **adress** jämte ev. **telefonnummer**.

Sekreteraren.

Kemistiseuran Jäsenille.

Koska useamman kerran on tapahtunut, että Seuran tiedonantoja ei ole voitu lähettää jäsenille syystä, että he ovat vaihtaneet asuntoa ja heidän uusi osoitteensa on ollut Seuralle tuntematon, kehoitetaan täten Seuran jäseniä ilmoittamaan osoitteen muutoksista Seuran sihteerille fil. tri K. Buch Helsinki, Konstantininkatu 8 puh. klo 10—4 50 92, muina aikoina 22 452. Edelleen kehoitetaan Seuran jäseniä tekemään ehdotuksensa uusista jäsenistä **kirjeellisesti** sekä ehdotuslapussa myöskin ilmoittamaan jäseneksi ehdotetun henkilön **osoitteen** sekä mahd. **puhelinumeron**.

Sihteeri.



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.