
FINSKA	SUOMEN
KEMISTSAMFUNDETS	KEMISTISEURAN
MEDDELANDEN	TIEDONANTOJA

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Till frågan om apatiternas kemiska formel. — Undersökningar öfver kolväteradikalernas syreaffinitet I.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjat. — Apatiittien kemiallista kaavaa koskevasta kysymyksestä. — Tutkimuksia hiilivetyradikaalien happoaffiniteetista I.

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

ÅRGÅNG XXXIV VUOSIKERTA

1925

HELSINGFORS - 1926 - HELSINKI

INNEHÅLLSFÖRTECKNING — AINEHISTO.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

	Sid. — Siv.
Protokoll — Pöytäkirjat	1, 3, 4, 41, 44, 46, 48
Årsberättelse — 1924 — Vuosikertomus	11
Årsberättelse — 1925 — Vuosikertomus	51
Medlemsförteckning — Jäsenluettelo	54

Kemiska Sällskapet i Åbo.

Protokoll	6, 8
Årsberättelse 1924	13
Medlemsförteckning	9

Redaktionellt — Toimitukselta.

Professor Ossian Aschans 65-års jubileum	15
Meddelande från redaktionen	80

Uppsatser och referat — Kirjoituksia ja selostuksia.

<i>Aschan, Ossian</i> och <i>Krohn, Ilmari</i> Diprenets konstitution	68
<i>Lydén, Ragnar</i> Undersökningar av karbonatminerals och karbonaters löslighet i kolsyrehaltigt vatten	72
<i>Schwalbe, Arthur:</i> Om drivande krafter uti den kemiska industrins nutida utveckling	18
<i>Toivonen, N. J.:</i> Lisiä eräiden syklopenteni-bisyklopentani - johdannais-ten rakenteiden tuntemiseksi	33
<i>Wasastjerna, Jarl A.:</i> Röntgenforskningen i stereokemins tjänst	59

HELSINGFORS

FRENCKELLSKA TRYCKERI AKTIEBOLAGET

1926

Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja
1925.

Totalt sidoantal 80. Därav utgöra:

Protokoll, redaktionella meddelanden etc.	36
Oorganisk och fysikalisk kemi	17
Organisk kemi	12
Teknisk och industriell kemi	15

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XXXV årg.

1926 N:o 1 & 2

XXXV vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Till frågan om apatiternas kemiska formel. — Undersökningar över kolväteradikalernas syreaffinitet I.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjat. — Apatiittien kemiallista kaavaa koskevasta kysymyksestä. — Tutkimuksia hiilivetyradikaalien happoaffiniteetista I.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura

Möte. — Kokous.
10. II. 1926.

§ 1. Den nya ordf., dir. *Bergman*, förklarade mötet öppnat med ett kortare andragande, i vilket han tackade för honom visat förtroende. Med några ord berörde han även det stundande nordiska kemistmötet uppmanande samfundets medlemmar till mangrant deltagande.

§ 2. Ordf. ägnade samfundets sedan senaste möte avlidne medlem fil. dr. W. Juslin några minnesord. — De närvarande hedrade dr. Juslins minne genom att resa sig.

§ 3. Till nya medlemmar valdes:

Fil. kand. *M. Ehrnrooth* på förslag av dir. *Bergman* och mag. *Smedslund*, Fil. kand. *E. A. Tommila* på förslag av prof. *Aschan* och mag. *Lydén*, Dipl. ing. *O. Hedman* på förslag av dir. *Bergman* och mag. *Backman*, Dipl. ing. *P. Alander* på förslag av dir. *Bergman* och mag. *Backman*.

§ 4. Prof. *O. Aschan* gjorde ett meddelande ang. hydrattbildning hos omättade alkoholer ur fettserien.

Föredragaren hade vid destillation av en syntetiskt framställd isoprenalkohol från firman *Fr. Baeyer & Co.* funnit, att betydande kvantiteter övergingo mycket under ifrågavarande substans' kokpunkt, 97°—98°. Ett större antal förbränningar av en fraktion 86°—

88°, som utgjort 10 % av hela mängden, visade emellertid oriktigheten av ett nära till hands liggande antagande, att här vore fråga om någon lägre, okänd homolog. C-% hade nämligen betydligt varierat. — Baeyers reaktion på dubbelbindningar, utförd på substansen ifråga, hade gett positivt resultat. Då anledning förelåg till förmodanden, att det i varje fall var fråga om en alkohol hade esterificeringsförsök utförts, ehuru med klen resultat. Då vid behandling med ättiksyreanhydrid ingen ester bildats hade försök gjorts att utröna huruvida substansen möjligen var vattenhaltig. Efter behandling med vattenfritt Na-acetat steg fraktionens i fråga kokpunkt. Genom syntetiska försök bevisades yttermera, att här verkligen förelåg ett alkohol-hydrat med vatten löst adderat. Faktum att den vattenhaltiga alkoholen kokar betydligt lägre än den rena substansen, ansåg föredragaren stöda uppfattningen, att dubbelbindningen associerar vatten. — Prof. A. hade därpå undersökt allylalkohol och funnit, att även den ger ett hydrat. En ekvimolekylär blandning av vatten och allylalkohol har nämligen kokpunkten 88°—89°, medan ren allylalkohol kokar vid 96°—97°. Uppgifter i den tidigare litteraturen tyda också på liknande iakttagelser.

Men icke blott omättade alkoholer ur fettserien, utan även mätade äga förmåga att bilda hydrater, vilket Konovalow, Young och Fortey hava ådagalagt. Ang. bindningssättet i dessa hydrater uttalade föredragaren en förmodan, att vattensyrets bivalenser här skulle göra sig gällande.

Ur sina egna och tidigare undersökningar drog föredragaren följande slutsatser.

1:o) Envärda alkoholer ur fettserien förmåga att bilda hydrat är icke beroende av dubbelbindning.

2:o) Kokpunktssänkningen hos alkoholhydraten står i konstant förhållande till alkoholens molekylarvikt, kokpunkt och %-tal i blandningen.

§ 5. Fil. dr. J. Palmén höll ett föredrag om sulfitsprits användning som motorbränsle.

Föredragaren påpekade till en början, huru ofanligt konsumtionen av flytande bränsle under de senaste årtiondena tilltagit, och att stor uppmärksamhet egnats påfinnandet av ett surrogat för de nu använda bränslesorterna av mineraliskt ursprung, vilka förr eller senare komma att stiga i pris eller taga slut. Av alla de förslag, som gjorts till frågans lösande, syntetisk framställning av brännolja ur kol och väte enl. Bergius, alkoholframställning ur etylen, m. fl., torde blott utvinningen av alkohol ur sulfitavluten kunna påräkna intresse i Finland. I Sverige produceras f. n. vid 22 sulfitfabriker årligen sammanlagt 24 milj. liter sulfitsprit à 30 öre per kg. Hos oss kunde man dock, på grund av bl. a. högre anläggningskostnader, knappast räkna med lägre pris än 4 mk per kg. Vid en produktion av 50 l alkohol per ton cellulosa kunde i Finland årligen

framställas 10 milj. ltr. sprit, motsv. $\frac{1}{4}$ av den nuv. bensinimporten, alltså ingalunda tillräckligt att ersätta bensinet, men dock i händelse av krig en kvantitet, stor nog att upprätthålla den nödvändigaste motortrafiken.

Vad användning av sulfitsprit som motorbränsle beträffar, föreligger tre möjligheter: användning av 1:o) ren sprit 2:o) blandning med bensol 3:o) blandning med bensin.

Ren sprit som motorbränsle ger mycket goda resultat, men fordrar speciellt konstruerade motorer. Det s. k. Carburant Henneberg, som består av sprit med obetydlig tillsats av flyktiga, brännbara beståndsdelar, har dock med synnerligen små förändringar hos en vanlig bensinmotor visat förmånliga egenskaper som motorbränsle. En speciell fördel hos detsamma är, att det kan blandas med bensin i vilket förhållande som helst.

Sprit i blandning med bensol är också användbar, men saknar betydelse hos oss, på grund av svårigheter att producera den senare komponenten inom landet.

Den i Sverige i stor utsträckning använda s. k. lättbentylen består av 75 % bensin och 25 % absolut alkohol, denaturerad med 0.6 % krotonaldehyd, och har den stora fördelen att icke fordra några som helst förändringar av motorn. — Föredragaren påpekade speciellt krotonaldehydens effektivitet som denatureringsmedel, och avslutade sin intresseväckande sammanställning med att framhålla de fördelar Carburant Henneberg erbjuder gentemot lättbentylen.

Med anledning av föredraget uppstod en livlig diskussion mellan föredragaren, ordf. och drr. Östling och Nybergh, varvid främst inhemska förhållanden ventilerades.

§ 6. Med anledning av en från finska bestyrelsen för III nordiska kemistmötet till samfundet riktad förfrågan ang. eventuella önskemål ifråga om deltagaravgiften, redogjorde ordf. för de svårigheter ordnandet av kongressens ekonomiska sida berett, varpå samfundet efter en kort diskussion beslöt som sin åsikt uttala, att

1:o) alla deltagare i mötet böra erlägga samma avgift oberoende av hemland.

2:o) avgiften ej utan trängande skäl borde ställas högre än 200 Fmk.

§ 7. Uppläste sekreteraren för år 1925 sin årsberättelse, mot vilken inga anmärkningar gjordes från de närvarandes sida.

§ 8. Föredrogs revisionsberättelsen för år 1925, till vilken fogats en tabell över samfundets inkomster och utgifter under nämnda år, varpå den avgångna styrelsen tacksamt beviljades ansvarsfrihet.

§ 9. Meddelade ordf. att samfundet beträffande programmet på II periodiska forskarmötet representerats av fil. dr. B. Nybergh, som med ett sakligt och innehållsrikt referat inlett en diskussion: *Är en inhemska kväveindustri möjlig?*

§ 10. Diskuterades i anslutning till ett uttalande i årsberättelsen för 1925 den nuvarande möteslokalens lämplighet. Samfundet uppdrog åt styrelsen att taga eventuella möjligheter till förbättring under övervägande.

§ 11. Meddelade ordf. om den av styrelsen tillsatta kommittén för behandlandet av frågan om samfundets deltagande i åstadkommandet av program vid den av Suomalaisten teknikkojen seura och Tekniska föreningen i Finland arrangerade tekniska veckan instundande mars månad.

§ 12. Redogjorde ordf. för styrelsens åtgärder med anledning av samfundets beslut att starta en ny tidskrift.

§ 13. Vid mötet voro 27 medlemmar närvarande.

Möte. — Kokous. 10. III. 1926.

§ 1. Ordf. meddelade, att samfundets styrelse med Suomalaisten Kemistien seura inlett underhandlingar i och för åstadkommandet av den gemensamma tidskrift, varom samfundet på sitt årsmöte 1925 fattat beslut, och anhöll om fullmakt för styrelsen att fortsätta underhandlingarna för att i sinom tid för samfundet kunna framlägga ett definitivt förslag i frågan. Denna anhållan bifölls utan diskussion.

§ 2. Ordf. uppläste en skrivelse från centralutskottet för Tekniska veckan, vari samfundets medlemmar uppmanades taga kännedom om de frågor, som under Tekniska veckan komma att behandlas. Därefter redogjorde han i korthet för programmet för nämnda vecka.

§ 3. Till nya medlemmar valdes:

Dipl. ing. Frih. *G. Aminoff* på förslag av dir. Bergman och dr. Palmén, Dipl. ing. Fröken *Anna Grönvik* på förslag av dir. Bergman och mag. Backman, Fil. kand. *A. A. Alm* på förslag av dir. Bergman och mag. Backman, Dr. ing. *J. Sevón* på förslag av dir. Bergman och dr. Routala, Dipl. ing. Fröken *Berta Olin* på förslag av dir. Bergman och dr. Routala, Fil. kand. *O. Eklund* på förslag av dr. Nybergh och mag. Smedslund.

§ 4. Fil. dr. *E. A. Sandelin* höll ett föredrag om tillverkningen av gelatin i Finland.

Efter att inledningsvis hava berört gelatinproduktionen i utlandet övergick föredragaren till skildrandet av de metoder för gelatinberedning, som tillämpats vid A. B. Åströms Fabriker, där han haft anställning till 1923, då driften nedlades.

Det för tillverkning av gelatin nödiga utgångsmaterialet, ben och limlappar, d. v. s. bitar ur djurhudar ss. svans och öron, som

skäras bort före garvningen, erhålles i tillräcklig mängd inom landet. Råvarornas kvalitet lämnar dock mycket övrigt att önska beroende på att de icke rationellt tillvaratagas vid de industrier, ss. slakterier, korvmakerier och garverier, där de erhållas som avfall.

I fråga om råmaterialets kemiska sammansättning omnämnde föredragaren en passant att benens kalciumkarbonathalt, varom de lärde tvista, icke kan dragas i tvivelsmål av den, som sett ben i större mängder urlakas med syra.

Behandlingen av benmaterialet går till en början ut på avlägsnandet av köttrester och fett medels kokning. Därpå avskiljas de mindre användbara, icke mörghaltiga benen från resten, som krossas och siktas. Efter ytterligare kokning och spolning med vatten avlägsnas mineralämnena genom macerering med klorvätesyra. Fosfaterna, som lösas, tagas tillvara som biprodukt. — Vid syra-behandlingen kvarblir den för gelatinberedningen viktigaste beståndsdel, kollagenet, i form av sitt HCl-salt. Förrän den definitiva gelatinkokningen sker måste kollagenet behandlas med kalkmjölk, vilken samtidigt löser äggviteämnena och förtvålar eventuellt kvarblivet fett. — Limlädret behöver ej syras utan kalkas direkt.

Efter det råmaterialet underkastats ovanstående procedurer, tvättas detsamma för avlägsnandet av kalken. Kalciumkarbonatet, som bildats, måste bortskaffas, och sker detta lämpligast med svavel-syrlighet. — Efter yttermera sköljning med mycket vatten (1,000 ltr per kg färdig vara) sker kokningen av gelatinet, en mycket ömtålig procedur. För blekning av produkten användes med fördel vätesuperoxid. Gelatinet blir därigenom färg-, smak- och luktlöst. — Härpå kyles gallerten till 10° och hålles vid denna temp. 2 dagar. Materialet skäres i tunna blad, torikas på nät av bomullstråd och sorteras. Av avfallet beredes lim.

Gelatinets kvalitet är beroende av dess tunnhet, böjlighet, färg, smak och lukt. Den produkt, som erhöles vid Åströms fabriker skilde sig blott i avseende på askhalten från de bästa utländska fabrikanterna. Firman hade exporterat sin vara bl. a. till Amerika, där fordringarna äro mycket stränga.

Föredragaren redogjorde därpå i korthet för undersökningen av gelatin och avslutade sin framställning med att tala något om räntabiliteten av produktionen och förutsättningarna för en inhemsk gelatinindustri, på vilka man ingalunda behöfve se pessimistiskt.

Ordf. framförde samfundets tack för det synnerligen intressanta föredraget, och prof. Aschan komplimenterade föredragaren för den skicklighet, med vilken han övervunnit den stora mängd svårigheter, som yppat sig vid gelatinfabrikationen.

§ 5. Fil. dr. *B. Nybergh* refererade frågan: »Det nya tulltarifförslaget särskilt ur den kemiska industrins synpunkt.»

Tullfrågan är för närvarande mycket aktuell hos oss men svår att avgöra, på grund av de från varandra divergerande önskemål, som framställas från statens, producenternas och konsumenternas

sida. — Även i utlandet har problemet efter världskriget debatterats, t. o. m. i England, emedan industrier, vilkas räntabilitet under fredstid kan vara nog så tvivelaktig, likväl måste beredas tullskydd, för att de i händelse av krig skola kunna tillgodose konsumtionen.

Hösten 1924 gav statsrådet i uppdrag åt föreståndaren för tullstyrelsens statistiska kontor, mag. V. Lindgren, att utarbeta ett förslag till ny tulltariff. Detta förslag, som är baserat såväl på utlåtanden från en hel mängd industriella och merkantila företag, som på statistik, föreligger numera färdigt.

Den kemiska industrien är i Finland mycket outvecklad beroende dels av brist på särskilda råämnen, dels på obetydligheten av den inhemska förbrukningen. — Å andra sidan saknas ingalunda möjligheter, ss. billig elektrisk kraft, till utvecklandet av nämnda industri, vilka alla möjligheter noggrant borde beaktas särdeles med hänsyn till den kemiska industrins betydelse för försvaret.

På grundvalen av utförliga utredningar har i mag. Lindgrens förslag ett skäligt tullskydd beräknats för ett flertal industrier. Men härav ha endast bestående industrier blivit delaktiga och i flere fall, emedan resp. industriernas existensmöjligheter icke prövats, grenar av obetydligt omfång, medan tullskyddet avlägsnats på produkter, vilka med större skäl i landet kunde framställas, men ej ännu råkat finna företagare. Referenten belyste det sagda med exempel från tarifförslaget och jämförde detta med den nuvarande tariffen, särskilt beträffande produkter av oorganisk-, elektrokemisk-, mineralolje-, harts-, trädestillations-, sprängämnes-, teknokemisk- och farmaceutisk industri.

Sitt omdöme om det nya tulltarifförslaget sammanfattade dr. Nybergh på följ. sätt: Erkänns måste att mycket arbete och stor omsorg nedlagts på utarbetandet av förslaget, men att detsamma lider av betänklig brist på motivering och konsekvens vid fixerandet av tullsatserna på en hel mängd såväl råvaror för som produkter av kemisk industri. Därför måste förslaget i fråga anses mindre tillfredsställande ur denna industris synpunkt.

Härpå diskuterades frågan av samfundet.

Prof. *Aschan* ansåg förslaget icke vara så synnerligen illa hopkommet. — Han hade en gång varit ung som föredragaren och trott på möjligheterna av en kemisk industri i Finland, men blivit totalt desillusionerad. — Talaren fann att cellulosaindustrins krav blivit väl tillgodosedda och höll före att den ändå är och förblir Finlands skötebarn på industrins område.

Yljoht. *Viljanen* huomautti siitä, että tähänastiset tullitariffit ovat olleet tilapäistä laatua, mutta että uuden ehdotuksen tarkoitus on Suomen tullipolitiikan kiinnilyöminen pitemmäksi aikaa. Puhuja sanoi k. o. ehdotuksen voivan käydä kemian teollisuudelle hyvinkin vaaralliseksi ja suositteli varovaisuutta. Maamme kemian teollisuus, joka tähän saakka on ollut harvinaisen yksipuolinen, voi Suomen itsenäisissä oloissa kehittyä uuteen suuntaan. — Kysymys uudesta

tullitariffiehdotuksesta olisi tarkoin harkittava sekä kemian teollisuuteen että valtion tuloihin nähden.

Referenten framhöll att han i exposén icke särskilt berört träförädlingsindustrin, samt att ett tullskydd för den kemiska industrin ej behövde vara liktydligt med belastning av vår exportindustri, så länge tullrestitutionsprincipen gäller. Han pointerade yttermera faran av att den kemiska industrins utveckling skulle fastläsas för en längre tid i det skede den nu befinner sig, vilket skulle ske om det Lindgrenska förslaget godkändes, men vilket vore särskilt olyckligt i betraktande av den svaga kemiska industri vi än så länge äga.

Dir. *Bergman* höll för att tullarna i det nya förslaget hade karaktären mera av finans- än av skyddstullar, och förenade sig med dir. *Viljanen* beträffande vanskligheten av att fixera tullsatserna för en längre tid framåt.

Mag. *Holmström* redogjorde för de katastrofala följder, som det nya tulltarifförslaget komme att medföra för lack- och fernissindustrin. — Talaren ansåg att från kemistsamfundets sida någonting borde göras i saken.

Dr. *Palmén* förenade sig med föreg. talare och föreslog tillsättandet av en kommitté med uppgift att införskaffa utredning från särskilda kemiska industrier.

Prof. *Aschan* understödde förslaget om kommittén, men proponeerade, att styrelsen först skulle bereda frågan.

Dr. *Östling* ansåg att mag. Lindgrens förslag mycket bättre tillgodosett exportindustrins än importindustrins krav. — Talaren ville, att samfundet skulle göra ett allmänt uttalande i frågan, men icke vidtaga några andra åtgärder.

Dr. *Hasselström* talade för samarbete med Suomalaisten Kemistien Seura.

Dir. *Viljanen* understödde dr. *Östling* och ansåg att ett allmänt uttalande ej skulle skada.

Ing. *Hilding* understödde även förslaget om ett principuttalande.

Prof. *Aschan* betvivlade verkan av ett principuttalande och ville till styrelsens avgörande hänskjuta frågan om den form samfundets insats skulle få.

Efter ännu några meningsutbyten erhöi styrelsen i uppdrag att med ledning av under kvällen gjorda yttranden formulera ett principuttalande som skulle delges såväl Suomalaisten Kemistien Seura som Föreningen för kemisk industri.

§ 6. Vid mötet närvaro 24 medlemmar.

Möte. — Kokous.

14. IV. 1926.

§ 1. Till nya medlemmar valdes:

Dipl. ing., frih. *K. Wrede* på förslag av dir. Bergman och mag. Backman, Fil. mag. *P. Simola* på förslag av dr. Nybergh och mag. Smedslund.

§ 2. Prof. *L. W. Öholm* skildrade i anslutning till talrika, väl lyckade skioptikonbilder fabrikationen av norgesalpeter vid Rjukan-verken. — Särskilt imponerade bilderna från kraftstationerna, där över 300,000 hästkrafter tillgodogöras ur de utbyggda Rjukanfallen. — Rätt kuriösa voro de två bilder, som åskådliggjorde den oerhört hastiga utveckling det nuvarande Rjukan-samhället haft.

§ 3. Fil. dr. *K. Buch* gjorde ett meddelande om ionaktiviteten hos färgindikatorer. Hänvisande till ett av tal. tidigare på Kemistsamfundets möte hållet föredrag om spektrofotometriska bestämningar av ljusabsorptionen hos färgindikatorer vid olika väteionkoncentrationer, förmedels vilka dessa ämnens apparenta dissociationskonstanter kunde bestämmas, redogjorde tal. för nya liknande undersökningar med ytterst utspädda s. k. pufferlösningar försatta med indikatorer under samtidig bestämning av dessa lösningars väteiontal på elektrometrisk väg. Dessa bestämningar möjliggjorde fastställandet av indikatorernas reducerade dissociationskonstant gällande för oändligt utspädda lösningar. Genom tillsats av neutralsalt nedsattes ionaktiviteten, d. v. s. den del av ionerna, som deltaga i reaktionen, vilket betingar en tydligt mätbar färgförändring hos indikatorn, varigenom alltså på ett enkelt sätt förklaras den redan länge kända s. k. neutralsaltverkan hos indikatorerna. Bestämning av storleken av denna färgförändring för samma väteiontal möjliggör fastställandet av aktivitetsgraden, vilken av tal. bestämts för indikatorerna naftolftalein, bromtymolblått och bromkresolpurpur i Sörensens originalpufferlösningar.

§ 4. Fil. dr. *J. Palmén* redogjorde för en del undersökningar rörande omvandling av bicykliska pinakoner. — Arbetet befann sig ännu på ett förberedande stadium, men hade talaren konstaterat, att av dimetyl-, diety-, difenyl- och dibenzylidioxikamfan de två förstnämnda med lätthet ge pinakoliner.

§ 5. Prof. *O. Aschan* gjorde ett meddelande ang. diprenets konstitution, vilket ingår i Finska Kemistsamfundets meddelanden.

§ 6. Prof. *O. Aschan* meddelade att t. v. från Finland inga anmälningar om föredrag vid den stundande nordiska kemistkongressen ingått, ehuru anmälningstiden i det närmaste var tilländalupen. — Med anledning härav uppdrogs åt styrelsen att efter överläggning vidtagna åtgärder i syfte att i avseende på programmet vid nämnda kongress få den inhemska kemiska vetenskapen och industrin väl representerade.

§ 7. Vid mötet närvaro 33 medlemmar.

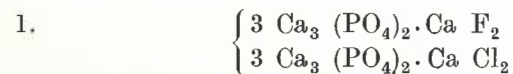
Till frågan om apatiternas kemiska formel.

Förelöpande meddelande enligt föredrag hållet vid Finska Kemistsamfundets möte den 17 nov. 1926.

Av

H. Hausen.

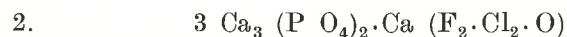
Apatitens egenskap av fosfat hade redan i början av föregående århundrade ådagalagts av *Klaproth* och *Vaquelin*. Det var dock *Gustav Rose* som 1827 påvisade, att med fosfatet är förenad en halt av fluor och klor. Han fastställde tillika, att mineralet utgör en förening av 3 mol. kalciumfosfat med 1 mol. kalciumfluorid, resp. kalciumklorid eller en blandning av vardera, men att de inbördes mängderna därvid äro underkastade rätt stora förändringar. Han indelade apatiterna i de två huvudgrupperna fluorapatit och klorapatit. Mellan dessa antog han att existera allehanda övergångsformer. *Roses* formel är av följande utseende:



Sedermåra tillkommo under en följd av flere årtionden blott få nya apatitanalyser. Den sammanställning, som *Rammelsberg* lämnar i sin Mineralchemie av år 1875, är dock rätt så belysande, detta fastän fluorhalten icke är direkt bestämd i en enda av analyserna. Man förstod sig då ej ännu på tillväggångssättet i detta hänseende. Emellertid visa redan dessa äldre analyser, att det övervägande flertalet av apatiter tillhör fluorapatiternas grupp. Däremot uppvisa nästan alla analyser en viss halt av klor. Sålunda är förhållandet mellan fluor- och klorhalten i kanadiska apatiter ung. som 4 : 1. Klorapatiter höra till sällsyntheterna och hava företrädesvis anträffats i Norge.

Mot senare hälften av 1880-talet offentliggjordes ett flertal nya analyser, bl. a. av kanadiern *Hoffmann*, av amerikanaren

Penfield samt av J. A. Voelcker, vilken sistnämnda 1883 framträdde med en studie över apatiternas kemiska sammansättning baserad på ett flertal äldre och nyare analyser. Han kom till det resultat, att den tidigare av Rose uppställda formeln måste ändras sålunda, att en del av molekylerna CaF_2 och CaCl_2 ersättes av molekylen CaO , detta emedan han trots analysernas noggrannhet funnit, att städse ett underskott av halogener yppat sig, varigenom den del av kalcium, som icke bindes vid fosforsyra, och halogenerna, uppträder omättad eller som »fritt CaO ». Voelckers formel får sålunda följande utseende:



Groth, som refererar detta arbete (i Zeitschr. f. Krist. Band XI) anmärker härtill, att förhandenvaron av fritt CaO i och för sig är mycket osannolik och antager, att man i stället har att göra med en hydroxylförening. Det kunde tänkas att konstitutionsvattenhalten i analysen icke i tillbörlig grad beaktats.

Några år senare förmodade emellertid Weibull, att utom hydroxylföreningen sannolikt även kalciumkarbonatet träder i isomorf blandning med halogenidföreningarna, detta emedan det visat sig, att en del apatiter för konstitutionellt bunden kolsyra.

Kort därpå påvisades i själva verket förekomsten av ett slags karbonatapatit av Brögger och Bäckström (1888) från Ödegaarden, Bamle i Sydnorge. Detta nya species, som innehåller 6.3 % CO_2 , kallades dahllit. Det visade sig vara fritt från både fluor och klor, varvid de båda halogenidmolekylerna måste tänkas i sin helhet ersättas av karbonatmolekylen. Förhållandet mellan fosfatet och karbonatet bestämdes som 4:1, vartill ännu kommer en halv molekyl vatten.

Med hänsyn till de rätt märkliga resultat, vartill som nämnt Voelcker vid sina analyser kommit, underkastade Hoskyns-Abrahall (1889) apatiterna en förnyad kemisk undersökning, därvid utgående från absolut rent material eller klara, genomskinliga kristaller. Han kom till samma resultat som Voelcker, nämligen att halogenerna delvis kunna ersättas av syre. Den funna glödgningsförlusten förslår nämligen inte till att i form av hydroxyl (eller kolsyra) substituera halogenerna, som Groth förmodat. Till alldeles liknande resultat kom Carnot (1896)

genom en serie av ävenledes noggranna analyser av apatiter från olika fyndorter. Dessa resultat sammanförda med dem, som redan uppnåts av andra föranledde den gamle och erfarne mineralanalytikern Rammelsberg att (1897) ånyo diskutera apatiternas kemism. Vid granskning av alla förhanden varande goda analyser kom han till den övertygelsen, att ett underskott av halogener, särskilt på fluor i analyserna faktiskt måste anses vara förhanden, men att formeln icke torde kunna skrivas så som bl. a. Voelcker gjort det, utan att CaO med fosfatet sammangår till ett basiskt fosfat av sammansättningen:



Bristen på fluor (resp. klor) i analyserna förklarar han vara en sekundär företeelse hos mineralet uppkommen genom omvandling.

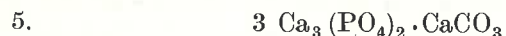
Nya apatitanalyser blevo emellertid efter hand tillgängliga, bl. a. av Jannasch och Loche, av Wolff, Walter o. a., vilka alla syntes bestyrka uppfattningen om bristen på fluor (ell. klor) i apatiternas sammansättning. Extrema resultat i den vägen erhöles av amerikanaren Rogers (1914), som underkastade en apatit från Zillertal i Tyrolen en förnyad noggrann analys och därjämte en annan apatit från Santa Clara Country i Californien. I det förra fallet erhöles en mycket låg fluorhalt (dock med något kolsyra), i det senare fallet inga halogener alls. Detta senare species anser nu Rogers vara den idealiska CaO -apatiten, sådan den definierats av Voelcker. Honom till ära kallade han detta mineral för »voelckerit». Han anser sålunda att följande apatitföreningar kunna träda i isomorfi med varandra:



Till denna serie kunna vi möjligen ännu foga de vattenhaltiga karbonatapatiterna staffelit och francolit.

¹⁾ Rogers kallar denna för »dahllit», men dess formel är som nämnts något annorlunda eller: $4 \cdot \text{Ca}_3 (\text{P O}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Såsom vi skola se har emellertid podoliten (Tschirwinsky) den i tabellen givna sammansättningen.

Tschirwinsky påvisade (1907) förekomsten av en till synes verklig karbonatapatit, den med formeln



Han kallade detta species podolit. *Schaller* har senare (1912) sökt påvisa att dahlliten och podoliten dock äro ett och samma mineral trots analysernas något avvikande resultat.

I samband med sin studie över mineralen i Laacher See-området i Rheinland omnämner *Brauns* (1917) förekomsten av en hel serie sulfathaltiga mineral, bland dem även sulfatapatit, varav meddelas analyser. Svavelsyran spelar i detta species samma roll som kolsyran i karbonatapatiten. Man har alltså att till serien av ovan angivna apatitföreningar foga ännu den med CaSO_4 .

Medan den av *Rammelsberg* giva tolkningen icke synes hava blivit uppmärksammas, har *Rogers'* »voelckerit» vid de flesta följande apatitundersökningar vunnit beaktande. Sålunda lät *Grönwall* analysera en apatit från Nordmarken, Sverige, för att utröna bl. a. dess halt av »voelckerit». Han fick mycket riktigt fram ett underskott av fluor, men då ingen kontroll på denna bestämning kunde utföras till följd av materialets knapphet, lämnade han frågan öppen.

Intressant är *Ramdohrs* (1920) sammanställning av alla nyare analysdata över apatiter, varvid även tvänne av honom meddelade analyser av tyska apatiter kommit till användning. Han uppställer ett ternärt molekylärt förhållande i form av en triangel, varvid hörnpunkterna motsvara F, Cl och R, den sistnämnda bokstaven betecknande sammanfattningen av de ovan anförda apatitföreningarnas syreradikaler CO_3 , SO_4 ävensom hydroxylgruppen och »voelckeritmolekylens» O. Det visar sig därvid, att de flesta apatiter gruppera sig närmast F och R samt på sträckan mellan dem, medan de klorrika apatiterna förefalla att höra till sällsyntheterna. Den »blandningslucka» som han anger på sträckan mellan R och Cl punkterna, får väl tills vidare på grund av materialets knapphet betraktas som en öppen fråga. *Ramdohr* anser för övrigt själv att de flesta analyser lida av ofullständighet i ett eller annat avseende, s. s. beträffande bestämningen av CO_2 , SO_3 eller konstitutionsvatt-

net, eller ock har fluor icke direkt bestämts, utan blott uträknats efter deficit.

Såsom man av denna relativt nya sammanställning finner, är frågan om apatiternas sammansättning rätt så komplicerad och kan icke betraktas såsom slutligt avgjord. I den mineralogiska handboken av *Hintze* (Lief. 34, 1924) ävensom i *Niggli's* Lehrbuch der Mineralogie av detta år (2 uppl.) anföras förutom fluor- och klorapatit, hydroxylapatit, karbonatapatit och sulfatapatit även »voelckerit». Man har sålunda stannat vid att sammanföra de apatiter, som uppvisa ett större underskott av halogener, till den sistnämnda gruppen.

*

Med tanke på de resultat han kommit till vid studiet av skapoliternas kemiska sammansättning föreslog prof. *L. H. Borgström* för mig utredande av frågan om huruvida hos apatiterna kunde föreligga ett analogt fall, nämligen att kolsyre-radikalen spelade en större roll inom apatitgruppens kemism än man tidigare antagit. Man kunde sålunda antaga att en ev. förhandenvarande tillräcklig mängd av kolsyra vore i stånd att binda det »omättade CaO ». *Borgström* hade även för åtskilliga år sedan genom *Aarnio* låtit utföra bestämningar på kolsyra i några finska apatiter ävensom i en kanadisk sådan, av vilka en del förut blivit analyserade, men därvid kolsyra då icke framkommit. Dessa nya bestämningar gävo även ett positivt resultat, vilket alltså bestyrker *Borgströms* ovan uttalade förmodan.

Emellertid framkommo vid granskning och utnyttjande av förhandenvarande analysmaterial vissa omständigheter, vilka syntes länka frågan om förklaringen av fluor- resp. klorbristen hos apatiterna i en delvis ny riktning, varöver nedan må lämnas en kortare redogörelse.

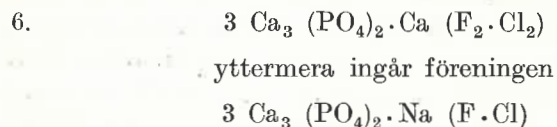
*

I samband med en statistisk utredning av ljusbrytningens förhållande till halten av »totalfluor», d. v. s. till summan av fluor och klor, det senare omräknat till fluor, hos apatiter, upprättade jag ett diagram av följande art: På ordinatan utsatte jag de hos kristaller från olika fyndorter funna brytningsex-

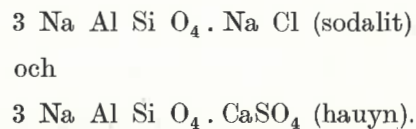
ponenterna för den ordinära strålen bestämda i Na-ljus, på abscissan åter halten av »totalfluor» uttryckt i viktsprocent. De apatiter som innehålla alkalier, blevo utmärkta på ett särskilt sätt till skillnad från de alkalifria. Det framgick av denna sammanställning, dels att ljusbrytningens storlek synes vara tämligen oberoende av halten av »totalfluor», vilken fråga jag dock i detta sammanhang lämnar därhän, dels det ganska överraskande sakförhållandet, att de alkalihaltiga apatiterna ordna sig till vänster i diagrammet, de alkalifria till höger. Vi skola nu se efter vad denna gruppering har att betyda.

Vi finna då till en början att »totalfluorhalten» varierar mellan det teoretiska värdet för fluorapatit, som är lika med 3.8 % och (om vi bortse från vissa undantag, varom mera längre fram) ungefär 2 %.¹⁾ De alkalihaltiga apatiterna samla sig nu närmare denna senare gräns, m. a. o. de äga alla ett större eller mindre underskott av fluor. De äro s. k. »voelckeriter» enligt tidigare författare.

Detta påtagliga samband mellan å ena sidan fluordeficit och å andra sidan en viss halt av alkalier kunde tänkas bero därpå, att uti apatiten jämte dubbelsaltet:

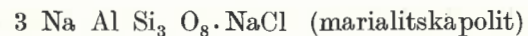


Ett sådant isomorfi-förhållande förefaller möjligen vid första påseendet något oväntat. Men man må i detta samband erinra sig de liknande fall av isomorfi som förefinnas å ena sidan inom sodalitgruppen; å andra sidan inom skapolitgruppen. I det förra fallet hava vi blandningsförhållande mellan föreningarna



I det senare fallet, som närmare klarlagts av *Borgström* (1914), hava vi åter blandningsförhållandet mellan

¹⁾ Eller egentligen 1.95 %, se nedan!



och



För att söka närmare bestyrka den nya apatitformeln (6) anför jag härmed några apatiters analyser, nämligen av: syntetisk klorapatit av *F. Zambonini*¹⁾, apatit från Åbo av *P. Ekwall*²⁾, apatit från Luxullian, Cornwall, av *K. Walter*³⁾ samt slutligen den teoretiskt beräknade NaF-apatiten (dubbelsalt av kalciumfosfat och natriumfluorid). Analysvärdena anföras i de vänstra kolumnerna (se anmärkningen närmast under tabellen), medan siffrorna i de högra kolumnerna utmärka beräknade viktsprocent, d. v. s. värden, som erhållits ur det teoretiska blandningsförhållandet (diagrammet) CaF₂-apatit: NaF-apatit, resp. CaCl₂-apatit: NaCl-apatit.

Beståndsdelar	1. Teor. NaF-apatit		2. Synt. ap. Zamb.		3. Åbo		4. Luxullian	
	Anal.	Ber.	Anal.	Ber.	Anal.	Ber.	Anal.	Ber.
CaO	—	51.88	52.03	51.95	53.80	53.15	54.80	54.10
P ₂ O ₅	—	43.81	42.24	42.32	41.94	43.20	41.16	42.05
Na ₂ O	—	3.18	2.11	2.05	2.05	2.10	1.42	1.25
F	—	1.95	—	—	2.20	2.50	3.30	3.0
Cl	—	—	4.85	4.95	—	—	—	—

I analyserna 3 och 4 äro alkalierna sammanslagna till Na₂O, likaså tvåvärda baser ävensom sesquioxider med CaO. I motsats till tidigare förfaranden äro alkalierna icke inräknade i CaO (d. v. s. bundna vid fosfatet), utan tänkas de förenade med halogenerna.

Jämför man nu talen i de båda kolumnerna, finner man rätt goda överensstämmelser. Ur de beräknade värdena erhåller man följande procentsatser (i viktsprocent) av natriumhalogenidapatiter:

¹⁾ *F. Zambonini*: Zeitschrift für Krist. Band LVIII. 1923.

²⁾ *Gunnar Pehrman*: Fennia 45. N:o 13. 1925.

³⁾ *Karl Walter*: Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. Beilage Band XXIII. 1907.

om hela denna halt är »konstitutionell» (+ H₂O), eller om även hygroskopiskt vatten (— H₂O) är medräknat.

Vad beträffar de mest avvikande analyserna i diagrammet, de av apatiter från Renfrew och Jumilla (6 och 7 samt 10) må framhållas att de två förra, som analyserats av *Jannasch*, visa en fluorhalt, som närmar sig den för ren fluorapatit, medan en annan analys av apatit från samma fyndort, utförd av *Carnot*, upptager blott 2.24 % F (ung. 2.50 % »totalfluor»). Hade man emellertid *Carnots* fluorhalt förenad i samma analys med de förras alkalihalt, finge man Renfrew-apatiternas punkter att ligga ungefär på linjen i diagrammet. En förnyad analys med särskilt aktgivande på alkalierna vore alltså här möjligen på sin plats. — Jumilla-apatiten företer en liknande olikhet för olika analyser. De av *Hoskyns-Abrahall* analyserade kristallerna hava ett påfallande fluordeficit, medan en från samma fyndort av *Carnot* undersökt apatit uppvisar en fluorhalt av 3.54 % (ung. 3.8 % »totalfluor»). Förenades denna fluorhalt i samma analys med den av den tidigare författaren angivna alkalihalten, komme Jumilla-analysens punkt att ligga strax till höger om linjen i diagrammet.

Vi finna av detta korta meddelande angående apatiternas kemiska sammansättning, att denna hos de naturliga species av detta mineral kan uttryckas genom en sammansatt formel, däri jämte CaF₂-apatiten i nästan lika hög grad NaF-apatiten gör sig gällande, varvid de två komponenterna isomorft kunna ersätta varandra. Av mindre betydelse är CaCl₂- och NaCl-apatiten, då såsom bekant klorapatiter över huvudtaget äro sällsynta i naturen.

Denna studie, som är avsedd att vidare fortsätts bl. a. med kontrollanalyser, har utförts på Universitetets i Helsingfors Mineralogisk-geologiska Institut under prof. *L. H. Borgströms* benägna medverkan.

Undersökningar över kolväteradikalernas syreaffinitet I.

Av

Ragnar Lydén.

I ett tidigare publicerat arbete har förf.¹⁾ redogjort för de resultat som erhållits vid spjälkning av etrar enligt den av *Aschan*²⁾ upptäckta metoden, vilken består i etrarnas upphettning med acetylbromid i slutet rör, varvid etern under uppspjälkning reagerar med acetylbromiden under bildning av bromsubstituerat kolväte och ester. Resultaten av undersökningarna gåvo vid handen, att spjälkningsförloppet är beroende av de vid etersyret bundna kolväteradikalernas natur. Den allmänna reaktionslikheten,



i vilken R^I och R^{II} beteckna tvänne olikartade kolväteradikaler, visar, att reaktionen teoretiskt kan förlöpa i två riktningar. I ett flertal fall iaktogs dock att en blandad eter spjälktes endast i den ena möjliga riktningen. Ur dessa fall framgick, att den kolväteradikal, som jämte etersyret förenade sig med acetylradikalen under esterbildning, ägde en större bindningsenergi med etersyret än den radikal som bildade bromsubstituerat kolväte och sålunda lösrycktes från etersyret. Något direkt, medels talvärden uttryckbart mått för bindningsenergin kunde i dylika fall ej erhållas. I ett fall³⁾ iaktogs dock, att en spjälkning i de båda teoretiskt möjliga riktningarna inträffade, ehuru ett kvantitativt åtskiljande av reaktionsprodukterna

¹⁾ *Lydén*: Om etrars spjälkning med acetylbromider. Akad. avhandling. H:fors 1925.

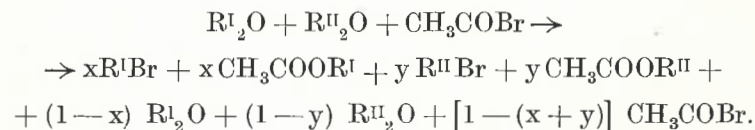
²⁾ *Aschan*: Neue Methode zur Aufspaltung der Äther. Öfvers. av F. Vet. Soc. Förh. Bd. LVII, 1915—1916, Avd. A. N:o 13.

³⁾ *Lydén*: Op. cit. sid. 55.

ej kunde genomföras. Emellertid föreligger här möjlighet, att genom kvantitativt åtskiljande av reaktionsprodukterna och genom jämförelse av dessas molära koncentration erhålla exakta värden för de i etern ingående kolväteradikalernas bindningsenergi med syre. Därmed kan dock ej påstås att det relativa talvärde, som i ett fall anger bindningsenergin för en kolväteradikal vore tillämpligt i alla eventuella fall. Jämföras t. ex. etylgruppen i etyleter med etylgruppen i fenetol, förefaller det högst sannolikt att de i fenetol ingående etyl- och fenyldgrupperna utöva ett ömsesidigt inflytande på varandra, som är olika det, de tvänne etylgrupperna utöva på varandra i etyleter. Av denna orsak har man skäl att antaga, att samma kolväteradikal kan visa olika bindningsenergi beroende på den kombination vari den föreligger.

Avsikten med föreliggande undersökning är att genom kombinerade spjälkningsförsök erhålla de relativa talvärden, som ange förhållandet mellan tvänne kolväteradikalers syreaffiniteter. Utom den redan antydda spjälkningen av en blandad eter, vilken reagerar enligt de båda möjliga likheterna, synes en lämplig försöksanordning kunna erhållas genom att en blandning av molära mängder av två enkla etrar behandlas med acetylbromid i den mängd att de reagerande substansernas kvantiteter äro i molförhållandet 1:1:1. I detta fall är alltså möjligheten för vardera etrens spjälkning lika stor.

Reaktionsförloppet kan uttryckas genom den allmänna likheten:

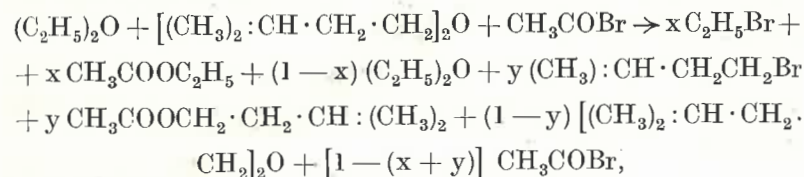


Värdena för x och y i ovanstående likhet ange de molära koncentrationerna för reaktionsprodukterna och ur dessa kan såväl etrarnas spjälkningslätthet som kolväteradikalernas bindningsenergi med etersyret beräknas.

I. Etyleter + isoamyleter + acetylbromid.

A. 7.4 gr etyleter, 15.8 gr isoamyleter och 12.3 gr acetylbromid (molförhållande 1:1:1) upphettades i slutet rör i bomb-

ugn under 24 timmars tid till 200—210°. Efter avsvälmandet bragtes reaktionsmassan i en kokkolv och destillerades genom en 15 cm hög pärkolonn, som var fylld med mattslipade glaspärlor. Enär enligt reaktionslikheten:



utom de oförändrade utgångsmaterialen reaktionsprodukterna etylbromid (kp. 38.4°), etylacetat (kp. 77°), isoamylbromid (kp. 119°) och isoamylacetat (kp. 148°) voro att emotse, upptogs vid destillationen följande fraktioner:

I	— 60°	9.61 gr
II	60°—100°	4.46 »
III	100°—130°	4.01 »
IV	130°—160°	7.54 »
V	160°—176°	5.60 »
			Summa 31.22 gr

Destillationsförlusten utgjorde 4.3 gr.

På de erhållna fraktionerna utfördes följande analytiska bestämningar:

- 1) bestämning av oförändrad acetylbromid
- 2) halogenanalys enl. Carius
- 3) förtvålning med alkoholisk kaliumhydroxidlösning.

Analys av fraktionerna.

1. Bestämning av oförändrad acetylbromid.

Bestämningen av oförändrad acetylbromid utfördes sålunda, att en noga avvägd kvantitet av varje fraktion blandades med vatten, varefter de enligt formeln $CH_3COBr + H_2O = CH_3COOH + HBr$ bildade syror titrerades med alkoholisk kaliumhydroxidlösning med fenolftalein som indikator.

Fraktion I. 0.2623 gr av fraktionen analyserad enligt ovanstående metod rödfärgades omedelbart efter tillsats av en droppe KOH-lösning och var således fri från acetylbromid.

Fraktion II. 0.267 gr av fraktionen förbrukade 0.4 cm³ 0.1543-n KOH-lösning, varur dess halt av CH₃COBr beräknas till 1.42 %.

Fraktion III. 0.2026 gr av fraktionen förbrukade 4.8 cm³ 0.1543-n KOH-lösning, varur dess halt av CH₃COBr beräknas till 22.45 %.

Fraktion IV. 0.3282 gr av fraktionen förbrukade 0.55 cm³ 0.1543-n KOH-lösning, varur dess halt av CH₃COBr beräknas till 1.59 %.

Fraktionen V. 0.2843 gr av fraktionen behandlad med vatten och försatt med fenoltalein rödfärgades omedelbart vid tillsats av en droppe kaliumhydroxidlösning och var följaktligen fri från acetylbromid.

2. Bestämning av halogen enl. Carius.

Fraktion I. 0.192 gr av fraktionen gav vid analys 0.2039 gr AgBr, som beräknas motsvara 0.1183 gr etylbromid. Fraktionens halt av denna förening beräknas härur till 61.54 %.

Fraktion II. 0.1209 gr av fraktionen gav vid analys 0.0307 gr AgBr. Den i fraktionen ingående acetylbromiden beräknas motsvara 0.0026 gr AgBr. Återstoden, 0.0281 gr AgBr beräknad med avseende å etylbromid motsvarar 0.0163 gr av denna förening, vars halt i fraktionen beräknas till 13.48 %.

Fraktion III. 0.122 gr av fraktionen gav vid analys 0.0831 gr AgBr. Den i fraktionen ingående oförändrade acetylbromiden beräknas motsvara 0.0418 gr AgBr och återstoden, 0.0413 gr beräknad med avseende å amylobromid motsvarar 0.0332 gr av denna förening, vars halt i fraktionen följaktligen utgör 27.21 %.

Fraktion IV. 0.1183 gr av fraktionen gav vid analys 0.0506 gr AgBr. Fraktionens halt av oförändrad acetylbromid motsvarar 0.0029 gr AgBr och återstoden 0.0477 gr, beräknad med avseende å amylobromid motsvarar 0.0383 gr av denna förening, vars halt i fraktionen beräknas till 32.38 %.

Fraktion V visade sig såväl vid kvalitativ som kvantitativ analys av densamma vara halogenfri.

3. Förtvålning av fraktionerna.

Fraktion I. 0.395 gr av fraktionen förbrukade vid förtvålning 14.95 cm³ 0.1543-n alkoholisk kaliumhydroxidlösning. Den i fraktionen ingående etylbromiden beräknas förbruka 14.48 cm³ och återstoden, 0.47 cm³ motsvarar 0.0064 gr etylacetat, vars halt i fraktionen följaktligen är 1.62 %.

Fraktion II. 0.1586 gr förbrukade vid förtvålning 10.9 cm³ 0.1543-n alkoholisk KOH-lösning. Till neutralisation av i fraktionen ingående oförändrad acetylbromid beräknas åtgå 0.24 cm³ och till förtvålning av etylbromid 1.27 cm³. Återstoden, 9.39 cm³, beräknad med avseende å etylacetat, motsvarar 0.1277 gr av denna förening, vars halt i fraktionen följaktligen utgör 80.49 %.

Fraktion III. 0.2287 gr av fraktionen förbrukade vid förtvålning 11.4 cm³ 0.1543-n alkoh. KOH-lösning. Härav beräknas den i fraktionen ingående acetylbromiden förbruka 5.42 cm³ och till förtvålning av amylobromid åtgår 2.67 cm³. Återstoden, 3.31 cm³ beräknad med avseende å etylacetat (kp. för amyloacetat utgör 148°) motsvarar 0.045 gr av denna förening, motsvarande en halt av 19.69 %.

Fraktion IV. 0.3166 gr av fraktionen förbrukade vid förtvålning 9.7 cm³ 0.1543-n alkoh. KOH-lösning. Till neutralisation av oförändrad acetylbromid beräknas åtgå 0.53 cm³ och till förtvålning av amylobromid 4.4 cm³. Återstoden, 4.77 cm³ motsvarar 0.0958 gr amyloacetat, varav fraktionen beräknas innehålla 30.24 %.

Fraktion V. 0.5923 gr av fraktionen förbrukade 3.52 cm³ 0.1543-n KOH-lösning och hela denna kvantitet, beräknad med avseende å amyloacetat motsvarar 0.0707 gr av nämnda förening, vars halt i fraktionen utgör 11.93 %.

Ovananförda analysresultat, med avseende å vid reaktionen bildad etylbromid, etylacetat, amylobromid och amyloacetat, äro sammanställda i nedanstående tabell:

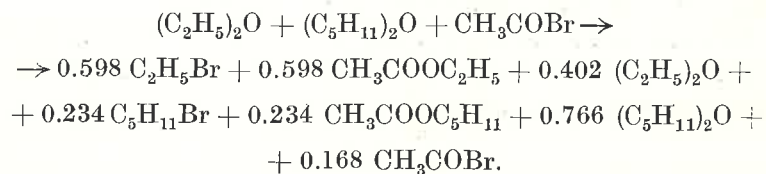
Fraktion		C ₂ H ₅ Br		CH ₃ COOC ₂ H ₅		C ₅ H ₁₁ Br		CH ₃ COOC ₅ H ₁₁	
N:o	Total- mängd, gr.	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr
I	9.61	61.54	5.914	1.62	0.155	—	—	—	—
II	4.46	13.48	0.601	80.49	3.590	—	—	—	—
III	4.01	—	—	19.69	0.790	27.21	1.091	—	—
IV	7.54	—	—	—	—	32.38	2.441	30.24	2.280
V	5.60	—	—	—	—	—	—	11.93	0.668

Enligt tabellen hava följande kvantiteter av reaktionsprodukterna uppkommit:

Etylbromid	6.515	gr
Etylacetat	4.535	»
Amylbromid	3.532	»
Amylacetat	2.948	»

Enär för undvikande av substansförlust någon förnyad fraktionering ej företogs, är det föga sannolikt, att värdena för etyl- och amylnacetat äro fullt exakta, men däremot torde detta kunna antagas vara fallet beträffande värdena för etyl- resp. amylnbromid. Jämföras dessa med varandra, omräknade till molära mängder, fås förhållandet C₂H₅Br : C₅H₁₁Br = 1 : 0.39, vilka talvärden avspegla de vid försöket använda etrarnas »spjälkningslättighet». Det inversa värdet av de anförda talen skulle följaktligen angiva förhållandet mellan resp. alkylradikalens syreaffinitet och erhålles i detta fall, om etylgruppens syreaffinitet betecknas med 1, för amylngruppens syreaffinitet värdet 2.56.

Med beaktande av de experimentellt funna, vid reaktionen bildade kvantiteterna av alkylbromiderna beräknas reaktionen förlöpa enligt formeln:



B. För att kontrollera resultatet av ovanbeskrivna försök förnyades detsamma under liknande betingelser blott med den skillnaden att reaktionsmassan vid destillation uppdelades i två fraktioner, den ena bestående av de under 100° kokande beståndsdelarna, vilka huvudsakligen torde kunna antagas bestå av etylbromid, etylacetat samt oförändrad etyleter även som acetylbromid, samt de över 100° kokande substanserna, vilka, utom mindre mängder etylacetat och acetylbromid, huvudsakligen torde bestå av isoamylbromid, isoamylacetat och oförändrad isoamyleter.

Destillationen gav följande resultat:

Fraktion I	—100°	...	13.37	gr
» II	100°—176°	18.72	»
			<u>Summa</u>	32.09

Destillationsförlusten utgjorde 3.41 gr.

Analys av fraktionerna.

1. Bestämning av oförändrad acetylbromid.

Fraktion I. 0.151 gr substans uppblandad med vatten neutraliserades av 0.15 cm³ 0.1623-n alkoh. KOH-lösning, som motsvarar 0.0015 gr CH₃COBr, vars halt i fraktionen följaktligen utgjorde 0.99 %.

Fraktion II. 0.1623 gr av fraktionen uppblandad med vatten erfordrade för neutralisation 0.2 cm³ 0.1623-n alkoh. KOH-lösning, motsvarande 0.002 gr CH₃COBr, vars halt i fraktionen härur beräknas till 1.23 %.

2. Halogenbestämning enl. Carius.

Fraktion I. 0.150 gr substans gav vid analys 0.1241 gr AgBr. Den i fraktionen ingående oförändrade acetylbromiden motsvarar 0.0023 gr AgBr och återstoden 0.1218 gr beräknad med avseende å etylbromid giver 0.0707 gr av nämnda förening, vars halt i fraktionen sålunda utgör 47.13 %.

Fraktion II. Ur 0.1563 gr av fraktionen erhöles 0.0443 gr AgBr, varav den i fraktionen ingående acetylbromiden mot-

svarar 0.0029 gr. Återstoden 0.0414 gr beräknas motsvara 0.0333 gr isoamylbromid vars procenthalt i fraktionen följaktligen utgör 21.30 %.

3. Förtvålning.

Fraktion I. 0.3241 gr av fraktionen förbrukade vid förtvålning 14.75 cm³ 0.1623-n alkoholisk kaliumhydroxid-lösning. Härav beräknas till neutralisation av i fraktionen ingående acetylbromid åtgå 0.32 cm³ samt till förtvålning av etylbromid 8.63 cm³. Återstoden, 5.80 cm³ beräknad med avseende å etylacetat motsvarar 0.0829 gr av denna förening varav fraktionen således innehåller 25.59 %.

Fraktion II. 0.3767 gr av fraktionen förbrukade vid förtvålning 9.13 cm³ 0.1623-n alkoh. KOH-lösn. För neutralisation av acetylbromid beräknas åtgå 0.46 cm³ samt till förtvålning av amylbromid 3.27 cm³. Återstoden, 5.40 cm³ förbrukas av de i fraktionen ingående estrarna, varav åtminstone en mindre del torde utgöras av etylacetat och den övervägande delen av amylacetat.

Detta antagande grundar sig därpå, att 1:o i fraktion I kvantiteterna etylbromid och etylacetat ej stå i molärt förhållande till varandra, utan etylbromid förefinnes i övervägande mängd samt, 2:o) den vid förtvålning av fraktion II för estrarna beräknade alkaliförbrukningen är större än för amylbromiden varav följer att estrarna föreligga i en kvantitet, som överstiger det teoretiska molära förhållande, som borde kunna iakttagas, ifall fraktionen innehölle endast amylbromid och amylester.

Med stöd av analysresultaten kan slutsatsen dragas, att de vid reaktionen uppkomna alkylbromiderna vid destillationen blivit i möjligaste hög grad isolerade från varandra och ur de bildade kvantiteterna kan spjälkningens förlopp beräknas. Enligt ovananförda halogenbestämningar hava etyl- resp. amylbromid bildats i följande kvantiteter:

Fraktion I: totalmängd 13.37 gr; C₂H₅Br 47.13 % = 6.301 gr
 » II: » 18.72 »; C₅H₁₁Br 21.30 % = 3.987 »

Det molära förhållandet C₂H₅Br:C₅H₁₁Br beräknas härur till 1:0.456, vilket anger etrarnas spjälkningslätthet. Det inversa

förhållandet, d. v. s. förhållandet mellan resp. alkylers syreaffinitet beräknas till 1:2.193.

Jämföras resultaten av försöken A och B iakttagas följande differenser:

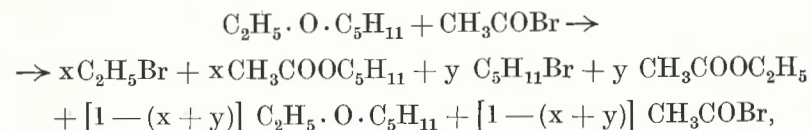
	Spjälkningslätthet:	Syreaffinitet:
	(C ₂ H ₅) ₂ O : (C ₅ H ₁₁) ₂ O	C ₂ H ₅ — : C ₅ H ₁₁ —
A:	1 : 0.39	1 : 2.56
	Differens 0.066	Differens 0.367
B:	1 : 0.456	1 : 2.193

I betraktande av den långt ifrån effektiva separering, som en enda destillation av de bildade produkterna med vanliga hjälpmedel medför, kunna knappast mera överensstämmande värden väntas.

II. Etylisoamyleter + acetylbromid.

För ytterligare jämförelse av etyl- och isoamylgruppernas syreaffinitet utfördes ett spjälkningsförsök med etylisoamyleter. I det tidigare anförda arbetet har förf. visat att etylisobutyl-eter av acetylbromid spjälkes enligt de två teoretiskt möjliga spjälkningslikheterna men någon kvantitativ separation av de bildade produkterna kunde på grund av den ringa differensen hos dessas kokpunkter ej genomföras. Föreliggande försök företogs med avsikt att möjligast kvantitativt åtskilja de vid reaktionen bildade alkylbromiderna, vilkas mängd giver en hållpunkt vid bedömandet av reaktionsförloppet kvantitativa förhållande och samtidigt avspeglar alkylradikalernas relativa bindningsenergi med etersyret.

Enligt reaktionslikheten:



bildas å ena sidan etylbromid och isoamylacetat i molära mängder och å andra sidan isoamylbromid och etylacetat i molära mängder. De vid reaktionen bildade alkylhaloidernas mängd

der giva alltså en fullständig bild av reaktionens kvantitativa förlopp.

För försöket upphettades 11.65 gr etylisoamyleter och 12.3 gr acetylbromid (molförhållande 1 : 1) i slutet rör i bombugn till 210° under 24 timmars tid. Reaktionsprodukten destillerades med pärlkolonn och delades i följande fraktioner:

I.	—100°	8.72 gr
II.	100—150°	10.63 »
	Summa	19.35 gr
	Förlust	4.60 »

Fraktionerna analyserades med avseende å deras halt av oförändrad acetylbromid, alkylhaloider och förtvålbar substans (estrar).

1. Bestämning av oförändrad acetylbromid.

Fraktion I. 0.1601 gr av fraktionen, uppblandad med vatten erfordrade för neutralisation 0.55 cm³ 0.1623-n kaliumhydroxidlösning, motsvarande 0.0055 gr acetylbromid, varav fraktionen följaktligen innehöll 3.43 %.

Fraktion II. 0.2492 gr av fraktionen erfordrade för neutralisation 4.1 cm³ 0.1623-n kaliumhydroxidlösning, som beräknas motsvara 0.0409 gr acetylbromid, av vilken förening fraktionen således innehöll 16.41 %.

2. Bestämning av halogen enl. Carius.

Fraktion I. 0.1862 gr av fraktionen gav vid analys 0.2141 gr silverbromid. Den i fraktionen ingående oförändrade acetylbromiden beräknas motsvara 0.0098 gr AgBr och återstoden, 0.2043 gr, beräknad med avseende å etylbromid motsvarar 0.1186 gr av denna förening varav fraktionen följaktligen innehöll 63.69 %.

Fraktion II. 0.2033 gr av fraktionen gav vid analys 0.1348 gr silverbromid, varav 0.0334 gr beräknas motsvara i fraktionen ingående oförändrad acetylbromid. Återstoden, 0.0838 gr AgBr, beräknad med avseende å isoamylbromid motsvarar 0.0674 gr av nämnda förening, vars halt i fraktionen härur beräknas till 33.15 %.

3. Förtvålning av fraktionerna.

Fraktion I. 0.3399 gr av fraktionen förbrukade vid förtvålning 15.8 cm³ 0.1623-n alkoholisk kaliumhydroxidlösning, varav 1.17 cm³ åtgår till neutralisation av i fraktionen förefintlig oförändrad acetylbromid samt 12.23 cm³ till förtvålning av etylbromid. Återstoden, 2.4 cm³ beräknas motsvara 0.0343 gr etylacetat, varav fraktionen följaktligen innehåller 10.10 %.

Fraktion II. 0.3815 gr av fraktionen förbrukade vid förtvålning 16.25 cm³ 0.1623-n alkoholisk KOH-lösning. Härav beräknas åtgå 6.24 cm³ för neutralisation av oförändrad acetylbromid samt 5.16 cm³ till förtvålning av isoamylbromid. Återstoden, 4.85 cm³ förbrukas för förtvålning av estrar, varav huvudmängden sannolikt utgöres av isoamylacetat.

Förtvålningsanalyserna visa ett betydligt för lågt värde för estrarnas kvantitet i reaktionsmassan men härvid bör observeras den förlust, som vid destillationen inträffat. Den återstod som kvarblivit i destillationskolven utgöres otvivelaktigt av isoamylacetat, som av alla reaktionsprodukter äger den högsta kokpunkten (148°), vilken även överträffar de vid försöket använda substansernas kokpunkter, varför denna förening kvarblir som återstod i kolven.

Tages de vid reaktionen uppkomna alkylbromidernas kvantiteter i betraktande, föreligger mellan dessa följande förhållande:

Fraktion I: totalmängd 8.72 gr; C₂H₅Br 63.69 % = 5.554 gr
Fraktion II: » 10.63 » ; C₅H₁₁Br 33.15 % = 3.524 »

Beräknas det molära förhållandet mellan etyl- och isoamylbromid erhålles C₂H₅Br : C₅H₁₁Br = 1 : 0.458, vilka tal i detta fall angiva den lätthet varmed alkylradikalerna lösryckas från etersyret. Det inversa förhållandet vilket beräknas till 1 : 2.183 anger relationen mellan etyl- och isoamylgruppens bindningsenergi med etersyret. De erhållna värdena visa den största överensstämmelse med de värden som funnits vid utförandet av försök I B, varav följer att de använda metoderna äro lämpliga vid anställandet av en jämförelse mellan etyl- och isoamylradikalernas relativa bindningsenergi med etersyret.

III. Etyleter + fenetol + acetylbromid.

A) En blandning av 7.4 gr etyleter, 12.2 gr fenetol och 12.3 gr acetylbromid upphettades i slutet rör i bombugn till 200° under 24 timmars tid. Efter avsvälning underkastades reaktionsmassan destillation medels pärlkolonn, varvid densamma delades i följande fraktioner:

I.	—120°	17.595 gr
II.	120°—193°	10.250 »
	Summa	27.845 gr
	Destillationsförlust	4.055 »

Efter det fraktion I överdestillerat, utbyttes den använda kylaren mot en ny sådan för att undvika en förorening av fraktion II med de lägre kokande beståndsdelarna (speciellt etylbromid) av fraktion I.

De erhållna fraktionerna analyserades enligt samma metoder, som använts i de tidigare fallen.

1. Bestämning av oförändrad acetylbromid.

Fraktion I. 0.7781 gr av fraktionen förbrukade för neutralisation 2.12 cm³ 0.1543-n kaliumhydroxidlösning, motsvarande 0.0201 gr CH₃COBr, vars halt i fraktionen utgör 2.58%.

Fraktion II. Ett prov av fraktion II, försatt med vatten och fenoltaleinlösning rödfärgades omedelbart vid tillsats av en droppe KOH-lösning och var sålunda fri från oförändrad acetylbromid.

2. Bestämning av halogen enl. Carius.

Fraktion I. 0.319 gr av fraktionen gav 0.2811 gr silverbromid, varav 0.0126 beräknas motsvara den i fraktionen ingående oförändrade acetylbromiden. Återstoden, 0.2685 gr AgBr beräknad med avseende å etylbromid motsvarar 0.1558 gr av nämnda förening vars halt i fraktionen härur beräknas till 48.86 %.

Fraktion II. Vid kvalitativ prövning på halogen med kopparspiral gav fraktionen negativt resultat. Emellertid utfördes en analys enl. Carius (substansmängd 0.1586 gr) men

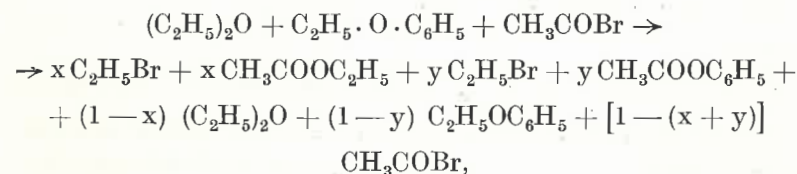
härvid kunde ej ens en grumling av bildad silverbromid iakttagas då rörets innehåll löstes i vatten. Det negativa resultatet av analysen visar att fenetol av acetylbromid spjälkts endast enligt likheten: C₂H₅OC₆H₅ + CH₃COBr → C₂H₅Br + CH₃COOC₆H₅, enär en spjälkning under bildning av etylacetat och brombenzol skulle förutsätta en av brombenzol (kp. 155.6°) förorsakad halogenhalt i fraktionen.

3. Förtvålning.

Fraktion I. 0.4553 gr av fraktionen förtvålades med 21.27 cm³ 0.1543-n alkoh. KOH-lösning. Till neutralisation av oförändrad acetylbromid beräknas åtgå 1.24 cm³ samt till förtvålning av etylbromid 13.23 cm³. Återstoden, 6.80 cm³ beräknad med avseende å etylacetat motsvarar 0.0925 gr av denna förening, vars halt i fraktionen utgör 20.31 %.

Fraktion II. 0.5458 gr av fraktionen förbrukade vid förtvålning 1.34 cm³ 0.1543-n KOH-lösning, som motsvarar 0.0282 gr fenylacetat vars halt i fraktionen utgjorde 5.16 %. Denna ringa halt av fenylacetat beror synbarligen därpå att den destillationsförlust (4.055 gr), som kvarblev i kolven, utan tvivel till största delen bestod av fenylacetat, vars kokpunkt (193°) är den högsta för de vid reaktionen bildade föreningarna och dessutom överstiger de för försöket använda utgångsämnenas kokpunkter.

Reaktionsförloppet i förevarande fall kan uttryckas genom likheten:



varav följer att en bestämning av totalkvantiteten av vid reaktionen bildad etylbromid och etylacetat giver en fullständig bild av det kvantitativa reaktionsförloppet.

Ur analysresultaten beräknas följande sammansättning för fraktion I, varvid endast etylbromid och etylacetat tagas i betraktande:

Fraktionens totalkvantitet 17,595 gr

C_2H_5Br 48.86 % = 8.597 gr

$CH_3COOC_2H_5$ 20.31 % = 3.547 »

Beräknas ur ovanstående värden det molära förhållandet mellan etylacetat och etylbromid, erhålles följande värde:



Ur det erhållna molförhållandet följer, att mot 1 mol uppsjälkt etyleter svarar 0.959 mol uppsjälkt fenetol, vilket giver vid handen att någon påvisbar skillnad mellan etylgruppernas bindningsenergi med etersyret i etyleter och nämnda radikals bindningsenergi med etersyret i fenetol knappt kan sägas existera. Den vid etersyret i fenetol bundna fenylgruppen synes sålunda ej utöva något märkbart inflytande på etylgruppens syreaffinitet.

B) För kontroll av ovananförda resultat företogs ett nytt spjälkningsförsök med samma kvantiteter etyleter, fenetol och acetylbromid som i föregående fall. Blandningen upphettades i slutet rör i bombugn till 210° under 24 timmars tid. Ur reaktionsmassan upptogs fraktionerna:

I —120° 17.62 gr

II 120°—193° 9.55 »

Summa 27.17 gr

Destillationsförlust 4.73 »

Av dessa analyserades endast fraktion I.

1. Bestämning av oförändrad acetylbromid.

0.6304 gr av fraktionen, uppblandad med vatten neutraliserades med 1.05 cm³ 0.1623-n alkoholisk KOH-lösning, motsvarande 0.0105 gr CH_3COBr , varav fraktionen således innehöll 1.66 %.

2. Halogenbestämning enl. Carius.

0.2369 gr av fraktionen gav 0.235 gr silverbromid. Den i fraktionen ingående acetylbromiden beräknas motsvara 0.007

gr $AgBr$. Återstoden 0.228 gr beräknad med avseende å etylbromid giver 0.1323 gr av denna förening, vars halt i fraktionen således utgör 55.86 %.

3. Förtvålning.

0.4825 gr av fraktionen förbrukade vid förtvålning 23.4 cm³ 0.1623-n alkoholisk KOH-lösning, varav 0.8 cm³ beräknas åtgå till neutralisation av acetylbromid samt 15.23 cm³ till förtvålning av etylbromid. Återstoden 7.37 cm³ beräknad med avseende å etylacetat motsvarar 0.1049 gr av denna förening, vars halt i fraktionen härur beräknas till 21.74 %.

Fraktion I, vars totalmängd utgjorde 17.62 gr innehöll följaktligen nedananförda kvantiteter etylbromid och etylacetat:

C_2H_5Br 55.86 % = 9.843 gr

$CH_3COOC_2H_5$ 21.74 % = 3.831 »

Beräknas molförhållandet mellan de funna kvantiteterna etylacetat och etylbromid erhållas följande tal:



vilka visa en god överensstämmelse med de ur föregående försök beräknade talvärdena.

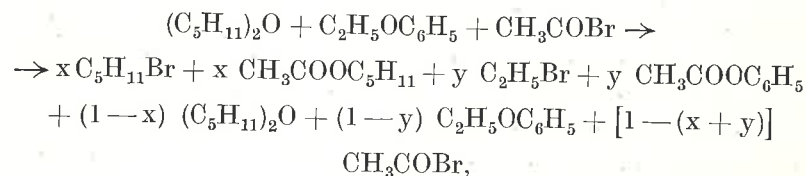
IV. Isoamyleter + fenetol + acetylbromid.

För att utröna huruvida en jämförelse mellan etyl- och amylradikalernas bindningsenergi med etersyret kan anställas även i det fall att etylgruppen föreligger i kombinationen etylfenyleter (fenetol) och huruvida här samma numeriska förhållande, vilket observerats mellan resp. radikalens bindningsenergi vid användande av blandningen etyleter + amyleter eller vid försöket med etylisoamyleter erhålles, utfördes ett spjälkningsförsök med en blandning av isoamyleter, fenetol och acetylbromid. För detta ändamål upphettades en blandning av 15.8 gr isoamyleter, 12.2 gr fenetol och 12.3 gr acetylbromid (molförhållande 1:1:1) i slutet rör i bombugn till 200°—210° i 24 timmars tid. Vid destillation upptogs ur reaktionsmassan följande fraktioner:

I	—100°	0.8	gr
II	100°—176°	36.65	»
		<u>Summa</u>	37.45 gr
		Destillationsförlust	2.85 »

Vid destillationen översteg temperaturen ej 176°.

Enligt reaktionslikheten:



kan förutsättas att fraktion I huvudsakligen består av etylbromid och fraktion II av isoamylbromid resp. -acetat i blandning med de oförändrade etrarna. Enligt vid destillationen iakttagna data synes en ytterst obetydlig kvantitet etylbromid hava bildats. Den korresponderande spjälkningsprodukten, fenylacetat, som självfallet bildats i motsvarande molär koncentration torde till hela sin mängd hava kvarblivit i destillationskolven, enär dess kokpunkt ligger vid 193°.

Fraktionerna analyserades enligt samma princip som i de föregående fallen.

1. Bestämning av oförändrad acetylbromid.

Fraktion I. Av fraktionen avvägdes 0.1121 gr, som försattes med vatten och fenolftaleinlösning. Blandningen rödfärgades omedelbart vid tillsats av en droppe alkoholisk KOH-lösning och innehöll således ej oförändrad acetylbromid.

Fraktion II. 0.6797 gr av fraktionen neutraliserades av 2.9 cm³ 0.1623-n alkoholisk KOH-lösning, motsvarande 0.029 gr CH₃COBr, varav fraktionen således innehöll 4.26 %.

2. Halogenbestämning enl. Carius.

Fraktion I. 0.2495 gr av fraktionen gav 0.3803 gr silverbromid, som beräknad med avseende å C₂H₅Br motsvarar

0.2207 gr av denna förening. Halten av etylbromid beräknas härur till 88.46 %.

Fraktion II. 0.2054 gr substans gav 0.086 gr silverbromid, varav 0.0134 gr beräknas motsvara i fraktionen ingående oförändrad acetylbromid. Återstoden, 0.0726 gr AgBr beräknad med avseende å isoamylbromid ger 0.0584 gr av denna förening vars halt i fraktionen således utgör 28.43 %.

3. Förtvålning.

Fraktion I. Återstoden av denna fraktion var så obetydlig att någon förtvålning av densamma ej kunde utföras.

Fraktion II. Vid förtvålning användes 0.6797 gr neutraliserad substans, som förbrukade 15.64 cm³ 0.1623-n alkoholisk KOH-lösning. Härav beräknas 7.88 cm³ åtgå till förtvålning av amylbromid. Återstoden, 7.76 cm³ motsvarar 0.1639 gr isoamylacetat vars halt i fraktionen beräknas till 24.11 %.

Ur ovananförda analyser framgår, att reaktionen förlöpt huvudsakligen under bildning av isoamylbromid och isoamylacetat, varvid således i främsta rummet isoamyletern spjälkts av acetylbromid. Vid spjälkningen hava följande kvantiteter av reaktionsprodukterna erhållits:

C ₂ H ₅ Br	88.46 % av	0.8 gr =	0.708 gr
C ₅ H ₁₁ Br	28.43 » »	36.65 » =	10.420 gr
CH ₃ COOC ₅ H ₁₁	24.11 » »	36.65 » =	8.836 »

Molförhållandet etylbromid: isoamylbromid beräknas till 1:10.6, vilket skulle giva vid handen att isoamyleterns spjälkningslätthet vore 10.6 gånger större än fenetolens. Här föreligger ett egendomligt förhållande, vilket är så mycket svåröklarligare då:

- 1:o etyleter och fenetol experimentellt hava visats äga samma spjälkningslätthet och etylgrupperna i vardera kombinationen äga samma bindningsenergi med etersyret
- 2:o det experimentellt funna (försök I och II) förhållandet mellan etyl- och amyldikalernas bindningsenergi med etersyret är c:a 1:2.2.

Teoretiskt borde ovanbeskrivna försök leda till ett härmed väl jämförbart resultat men i detta fall utövar synbarligen e

tillsvidare obekant faktor ett inflytande, som medför denna oväntade oregelbundenhet hos spjälkningsförloppet.

Undersökningen fortsattes främst med avsikt att vinna klarhet rörande orsaken till det teoretiskt motsägande resultatet för senast anförda försök.

Helsingfors, Universitetets kemiska laboratorium i november 1926.

KEMIKALIER

för alla industrier

ALINKO

Helsingfors.

