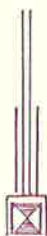


FENNO-CHEMICA

och

ja

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDE



SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

N:o 1-2

Årgång I vuosik.

1929



BANG & CO $\frac{O-Y}{A-B}$

Kemikaliota | Kemikalier
kaikkia | för
teollisuuksia varten. | alla industrier.

RIIHIMÄEN KRISTALLI- JA LASITAVARAT

edustavat arvokkaasti nykypäiviemme
lasitekniikan korkeimpia saavutuksia.

*

OSAKEYHTIÖ RIIHIMÄKI

CONSORZIO OBBLIGATORIO PER L'INDUSTRIA SOLFIFERA SICILIANA

Sicilialaista Rikkiä

Best Seconds taatusti 99,5%

Best Thirds taatusti 99,0%

arsen- ja selenium-vapaata.

*

Edustajat Suomessa:

PALOHEIMO OSAKEYHTIÖ
Helsinki.

FENNO-CHEMICA

Ans. utg. JOHN PALMÉN vast. toim.

N:o 1-2

Årgång I vuosik.

1929

Innehåll - Sisällys:

Lukijollemme. — Till våra läsare. — Otto Trüstedt f. — Intryck från forskningsinstitut i Amerika. Av G. K. Bergman. — Pinisosylvinsyra, $C_{20}H_{20}O_2$, en syntetisk hartssyra. Av Ossian Asehan. — Krutbruk i Finland. Av K. E. Palmén. — Liekin tutkimus. — Brotex-kasvi. — La Maison de la Chimie. — Typpitilastoa. Kirj. J. Palmén. — Maalajien, tervan, hartsién, rasvojen, oterisisten öljjen, väriaineiden sekä kemiallisten alkuaineiden ja kemikanlioiden tuonti ensimmäisellä vuosipuoliskolla 1928 ja 1929. — Import av jordarter, tjära, harts, fetter, eteriska oljor, färgämnen samt kemiska grundämnen och kemikalier under första halvåret 1928 och 1929. — Marknadsrapport. — Marknadspriser cif sydfrisk hamn. — American I. G. Chemical Corporation. — Chemiker-Kalender 1929 och van Nostrand's Chemical Annual. — Ozon i kemisk industri.

Fenno-Chemica

har härmed äran meddela, att i enlighet med Finska Kemist-samfundets beslut av 20 mars 1929 Finska Kemistsamfundets Meddelanden härefter komma att utgivas med tidskriften Fenno-Chemica, varav ett första dubbelnummer här föreligger. Samfundets medlemmar erhålla Meddelandena såsom förut ävensom tidskriften Fenno-Chemica utan extra kostnad.

För icke medlemmar är prenumerationspriset Fmk. 60:— per 1/1 årgång. Priset per lösnummer är Fmk. 15:—. Prenumeration kan ske genom Frenckellska Tryckeri A/B, telefon 33 264, samt från början av nästa år genom alla postanstalter.

Annonsanmälan mottages även av Frenckellska Tryckeriet.

Redaktionens adress är: Boulevarden 30, Helsingfors.

Fenno-Chemica

saa täten ilmoittaa, että Suomen Kemistiseuran Tiedonannot Seuran maaliskuun 20 p. 1929 tekemän päätöksen mukaan tästä lähtien julkaistaan yhdessä aikakauslehti Fenno-Chemican kanssa, jonka ensimmäinen kaksoisnumero täten ilmestyy. Kemistiseuran jäsenille lähetetään Tiedonannot kuten tähänkin asti, mutta saavat he sitäpaitsi Fenno-Chemican ilmaiseksi.

Niille lukijoille, jotka eivät ole Kemistiseuran jäseniä, on tilaus-hinta Smk. 60:— 1/1 vk. Irtonaisnumerojen hinta on Smk. 15:—. Tilauksia vastaanottaa Frenckellin Kirjapaino O/Y, puhelin No. 33 264, sekä ensi vuoden alusta kaikki postitoimistot.

Ilmoituksia vastaanottaa myöskin Frenckellin kirjapaino.

Toimituksen osoite on: Boulevardi 30, Helsinki.

Lukijoillemme.

Sinä aikana, joka on kulunut maamme itsenäistymisestä, on Suomen teollisuus saanut elää ja taistella ajanjakson ylitse, joka, huolimatta niistä vaikeuksista, joita vientiteollisuudella on ollut päätäkseen läntisille markkinoille ja huolimatta lisääntyneistä laatuvaatimuksista niihin tehdastuotteisiin nähden, joita muu teollisuus valmistaa omaa kulutusta varten, joka suhteessa on ollut nopeata ja määrätietoista edistymistä. Sen lisäksi on ilmestynyt uusia teollisuuden haaroja, ja näiden joukossa on useita, jotka ovat suorastaan kemiallisia tai tarvitsevat kemiallisia tuotteita.

Tämän takia on jo kauan kaivattu aikakauslehteä, joka ei yksinomaan julkaise niitten töitten tuloksia, joita suoritetaan korkeakoulujemme laboratorioissa ja tieteellisissä koelaitoksissamme, vaan myöskin käsittelee nykyhetkelle tärkeitä tieteellisiä ja teknillisiä kysymyksiä, julkaisee uutisia markkinain tilanteesta ja tilastoa kemikalioiden tuonnista sekä sisältää maamme kemiallisten teollisuuksien ja tieteellisen kemistipiirimme johtavien miesten lausuntoja.

Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja, jotka kuten aikaisemmin tulevat sisältämään tutkimusten tuloksia, seuralle pidettyjä esitelmiä sekä seuran tiedonantoja, tullaan julkaisemaan tämän aikakauslehden yhteydessä, joka aikakauslehti, päinvastoin kuin mainittu Tiedonannot, tulee säännöllisesti ilmestymään ajanjaksottain.

Tämän aikakauslehden tehtäväksi tulee niin ollen välittää lukijoilleen tietoja huomattavista kemiallisista tutkimustuloksista ja keksinnöistä, tiedottaa uusista menetelmistä kemiallisessa teollisuudessa, selostaa uutta kirjallisuutta sekä käsitellä markkinoitten tilannetta ja kysymyksiä, jotka kiinnostavat niin kemiallista kuin sitäkin teollisuuttamme, joka mainittavasti tarvitsee kemikalioita.

Syyskuussa 1929.

Toimitus.

Till våra läsare.

Under den tid som gått sedan vårt land vunnit självständighet har Finlands industri genomlevat och utkämpat en period, som, trots svårigheterna för exportindustrin att vinna marknad i västerled och trots en skärpt kvalitetsfordran på de fabriksalster, som av övrig industri produceras för den egna konsumtionen, i alla avseenden måste betecknas såsom ett raskt och målmedvetet framåtskridande. Därjämte ha nya industrigrenar tillkommit och bland dessa kunna vi räkna många, som direkt äro kemiska eller äro i behov av kemiska produkter.

På denna grund har det länge förefunnits ett behov av en tidskrift, som icke allenast publicerar resultatet av de arbeten, som utföras i våra högskolors laboratorier och vetenskapliga försöksanstalter utan även berör frågor av vetenskaplig och teknisk art, vilka hava aktuellt intresse, meddelar notiser om marknadsläget och statistik över import av kemikalier samt innehåller uttalanden av ledande män inom våra kemiska industrier såväl som vår vetenskapliga kemistkrets.

Finska Kemistsamfundets Meddelanden, vilka såsom förut komma att innehålla forskningsresultat, föredrag hållna inför samfundet samt samfundets förhandlingar, kommer att publiceras tillsammans med denna tidskrift, vilken i motsats till dessa Meddelanden dock får en regelbunden periodisk karaktär.

Denna tidskrifts uppgift blir sålunda att hålla sina prenumeranter underrättade om betydelsefulla kemiska forskningsresultat och uppfinningar, att meddela uppgifter om nya metoder inom den kemiska industrin, referera ny litteratur och behandla marknadsläge och frågor av vikt såväl för vår kemiska som den industri, vilken har ett framträdande kemikaliebehov.

September 1929.

Redaktionen.

Otto Trüstedt †.



En av grundbetingelserna för uppblomstringen av ett lands kemiska industri är en riklig tillgång på billiga råämnen. Bland dessa spelar ju svavlet en viktig roll. Vårt land har länge förefallit att vara vanlottat beträffande tillgången på kiser, ur vilka svavel kunde utvinnas. Om i detta förhållande inträtt en ändring, och om över huvud bergsbruket här åtminstone inom vissa trakter åter synes äga en framtid, så är detta främst den mans förtjänst, över vilken dödsrunan nu ristas.

Det var ej en tillfällighet, som gjorde att Otto Trüstedt kom att spela en viktig roll i vår praktiska geologi och således indirekt i vår teknologi. Det fanns hos honom en lycklig förening av egenskaper, som ledde till detta slutresultat.

Då Otto Trüstedt fick mottaga den hos oss sällsynta utmärkelsen att av vårt statsuniversitet promoveras till hedersdoktor, så var detta en titel som passade honom väl, ty han var född till vetenskapsman, man kunde nästan säga till professor. Han samlade outtröttligt och på ett systematiskt sätt vetande under hela sin levnad. Hans beläsenhet inom facklitteraturen, både den geologiska och bergsvetenskapliga, på olika språk, tyska, svenska, finska, engelska, franska, ryska, var mycket stor. Och han angrep varje viktigare arbetsproblem från en vetenskaplig ståndpunkt, kallande till hjälp all kunskap som kunde uppletas och dragande sina slutsatser strängt logiskt och vetenskapligt.

På samma gång var hela hans strävan praktikerns. Han var en erfaren och väl skolad bergsman, och hans högsta önskan var att öka tillgången på malmer och nyttiga mineralier, landet och dess medborgare till fromma.

Det var föreningen av ovannämnda egenskaper, praktiskt intresse och djuptgående kunskaper, som karakteriserade Otto Trüstedts personlighet och betingade framgången av hans livsverk.

Detta verk betydde ingenting mindre än en ny dag i Finlands bergsbruk. Arbetet vid sitt kära Pitkäranta måste väl Trüstedt uppgiva, efter en heroisk kamp mot de svårigheter, naturen själv satt för malmfältets framgångsrika användning. Dock ville han aldrig helt släppa tanken på detta malmfälts ekonomiska pånyttfödelse, och de upptäckter av nya fyndigheter i dess närhet, som han själv gjorde, syntes bidra till att giva vissa löften i detta avseende. Hans geologiska beskrivning av Pitkärantafältet var således ej blott en »nekrolog» över detta malmfält. Han uppmärksammade även allt sådant, som kunde vara av nytta vid ett eventuellt återupptagande av driften i en framtid.

Ifrågavarande beskrivning, prisbelönt av Finska Vetenskaps-Societeten, är i sitt slag ett klassiskt verk och ett värdigt föredöme för liknande arbeten.

Utarbetandet av denna beskrivning förde Trüstedt över i Geologiska kommissionens tjänst. Det var en lycka för denna att han fanns att tillgå, då det viktiga uppslag gavs, som ledde till Outokumpus upptäckt.

Historien om denna vårt lands värdefullaste malmfyndighets uppdragande är tillräckligt känt, för att ej här behöva åter skildras. Det är även väl bekant, att denna upptäckt gjordes på rent vetenskapliga grunder, genom en serie slutledningar och undersökningar, som säkert förde till målet.

Icke blott genom denna upptäckt har Otto Trüstedts namn blivit förevisat i vårt bergsbruks och vår geologis hävder. För malmgeologiens hela utveckling under de senaste åren har grunden väsentligen lagts genom honom. Han har banat vägen, väckt nytt hopp och till stor del utarbetat metoderna.

Han har även i rik mån skördat erkännande för sitt arbete i form av utmärkelser från olika vetenskapliga institutioners sida, mindre däremot i form av ekonomiskt vederlag.

Vid sitt arbete leddes han även främst av oegennyttig arbetsiver, plikt känsla och ett högt ideal av sanning och vetenskaplig exakthet.

För landet och för hembygden, som vilken han räknade Gräns-karelen, hyste han en varm känsla. Född tysk och med kosmopolitisk uppfostran, var han i bästa mening en god patriot.

I många avseenden ett föredöme för sin omgivning, ägde Otto Trüstedt på grund av sin vänsälla natur, sin gedigenhet, anspråklöshet och kultur många tillgivna vänner, som nu med saknad minnas honom.

J. J. S.

Intryck från forskningsinstitut i Amerika.

Av G. K. Bergman.



Under en resa till Förenta Staterna och Kanada senaste vår var författaren av dessa rader även i tillfälle att besöka ett antal av de stora forskningsinstituten för industriellt behov i dessa länder. Då deras organisation, arbetssätt och den skala i vilken arbetet här bedrivs måhända kan intressera tidskriftens läsare har författaren tillmötesgått en uttalad önskan om ett bidrag till detta nummer av tidskriften genom att med några ord meddela sina intryck från några av dessa institut.

Författaren vill dessutom tillägga att han under sin resa i U. S. A. åtföljdes av Ingeniör Ernest Erickson vid Lagerloef Trading Co i New York samt under resan i Kanada av Mr. J. N. Stephenson, redaktör för den kända tidskriften *Pulp and Paper Magazine of Canada*. Dessa sina båda reskamrater och ciceroner får författaren här betyga sin tacksamhet för ett städse angenämt kamratskap.

Studieresan som möjliggjorts genom anslag beviljade av Ministeriet för utrikesärendena, Finska Cellulosaföreningen och A. B. Centrallaboratorium — Keskuslaboratorio O. Y. hade i övrigt till ändamål att sätta författaren i tillfälle att genom besök hos köparne av finsk cellulosa i Amerika införskaffa kännedom om dess uppfattning i frågor rörande cellulosaens kvalitet samt att genom inledande av personliga förbindelser underlätta den viktiga kontakten mellan köpare och säljare på det mera neutrala rent tekniskt-vetenskapliga

område förf. representerar. Resan anträdde den 23 mars över Stockholm—Göteborg till New York, där ankomsten egde rum den 6 april, återresan från New York skedde den 25 maj, och efter en kort tids vistelse i England återvände förf. via Skandinavien den 9 juni till hemlandet.

Till Ministeriet, Cellulosaföreningen och ovannämnda bolag framföres en värdsam tacksägelse för de för resan beviljade anslagen.

Under vår vistelse i Boston, Mass. i början av april månad avlade vi den 11 april ett besök vid *Massachusetts Institute of Technology* i Cambridge. Denna institution, en av världens allra förnämsta tekniska högskolor, åtnjuter som känt ett högt anseende både som undervisningsanstalt och som forskningsinstitut. Mitt intresse anknöt sig blott till avdelningarna för ren och tillämpad kemi, vilka, redan de, äro av en sådan omfattning, att antalet professorer i de kemiska ämnena i den förra avdelningen är 20, i den senare 9, förutom instruktörer och assistenter. Administrationen åligger icke lärarne, utan denna handhaves av en skild stab av vetenskapligt utbildade krafter.

Undervisningssystemet är något annorlunda än i den huvudsakligen tyska typ av tekniska högskolor, som är företrädd i Skandinavien och hos oss, måhända delvis beroende på, att elevernas förkunskaper vid inträdet i institutet torde stå jämförelsevis högre i Europa än i U. S. A. Vid institutet absolveras tvänne olika grader »Undergraduate Course in Chemistry» (Bachelor of Science-grad) och »Graduate Work in Chemistry» (Master of Science-grad) dessa båda vid avdelningen för ren kemi, samt tvänne motsvarande grader i tillämpad kemi, »Bachelor of Science in Chemical Engineering Practice» och »Master of Science in Chemical Engineering Practice».

För Bachelor-graderna erfordras, inklusive propedeutiska kurser, fyra års studier, för Master-graderna tillkommer, och detta är en av de väsentligaste punkterna i det amerikanska undervisningssystemet, ett års arbete vid högskolans research-laboratorier antingen vid »Research Laboratory of Physical Chemistry» eller »Research Laboratory of Organic Chemistry». Jag fick det intryck av vad som meddelades, att våra universitets och högskolors special- eller diplomarbeten under det sista studieåret till sin omfattning icke fullt motsvara det årslånga arbetet vid dessa research-laboratorier. För blivande ingenjörer omfattar detta sista år dels ytterligare en sex-månaders kurs vid högskolans industriella stationer, varom närmare nedan, dels ett halft års arbete vid »Research Laboratory of Applied Chemistry». Ovannämnda research-laboratorier spela för den kemiska forskningen i Amerika en mycket stor roll. »Research Laboratory of Physical Chemistry» inrättat år 1903 av de bekante forskarne A. A. Noyes och W. R. Whitney har utövat ett betydande inflytande på den fysikalisk-kemiska vetenskapens utveckling. Det råder intet tvivel därom, att den utbildning i fysikalisk kemi som här kan givas är av allra bästa slag och institutet är rikt utrustat — annars vore det icke i Amerika — med apparatur av alla slag. Under ledning av professorerna i ämnet Georges Keyes och John Gil-

lespie samt professor L. F. Hamilton och Dr. Schumb var jag i tillfälle att bese detsamma. Man fick ett starkt intryck av att Amerika med sina utomordentligt rika penningtillgångar, vilka även i rikt mått komma vetenskapen till del, inom icke alltför avlägsen framtid kommer att taga ledningen inom denna del av forskningen, ty här kan numera föga utträttas utan tillgång på rikliga penningemedel.

Vad utbildningen av kemiska ingenjörer vidkommer, synes den med stor målmedvetenhet inriktad sig på att den unge ingenjören också praktiskt skall hava inhemtat något, då han lämnar institutet. För detta ändamål har Massachusetts Institute of Technology associerat sig med ett antal betydande industriella verk inom olika branscher såsom Eastern Manufacturing Company, papper och blekt sulfat, Penobscot Chemical Fibre Company i Bangor, natroncellulosa, Merrimac Chemical Company, Great Works Me., tillverkning av svavelsyra, saltsyra, ammoniak, salpetersyra m. m. samt Revere Sugar Refinery, Wilmington, Mass. Järn- och ståltillverkningen studeras i Lackawanna, Buffalo N. Y. hos Bethlehem Steel Company och slutligen olje- och gasutvinning och rening i Bayonne N. Y. hos Tide Water Oil Co. De fem stationerna stå under ledning av en särskild lärarestab, praktiken omfattar åtta veckor vid varje station redan för Bachelor-grad. Efter att ytterligare hava kompletterat sin utbildning här och genom yttermera ett halft års arbete i Research Laboratory for Applied Chemistry är den unge ingenjören färdig för sitt kall. Genom ett självständigt arbete i något av research-laboratorierna, — vilket dock ej offentligt granskas —, kan slutligen doktorsgrad vinnas. Undervisningen är icke kostnadsfri såsom hos oss, —, det rika Amerika synes härutinnan följa andra principer än vi —, utan betingar sig en avgift av 300—400 dollars per år.

Genom besöket vid detta institut emottog man ett bestående intryck av den målmedvetna organisation som utmärker den amerikanska företagsamheten även i de former det här rör sig om; man går rätt på målet med klar blick och för det väsentliga och för vad man önskar uppnå.

Ett stycke ifrån Massachusetts Institute of Technology vid samma gata i Cambridge ligger *Arthur D. Little Inc.* laboratorium. Denna institution, som är rent privat, har bakom sig en fyrtioårig verksamhet såsom undersöknings- och försökslaboratorium för alla industriella behov. Laboratoriebyggnaden var elegant, kan man säga, inredning och utrustning likaså. Laboratoriet har en stor klientel runt om i staterna och synes hava åstadkommit åtskilligt. Den avdelning vi hälst hade velat se, den för cellulosa- och papper, öppnades emellertid ej för oss enligt uppgift av det skäl, att där för närvarande pågingo arbeten för en kund, som uttryckt önskningsmålet att utomstående ej måtte få tillträde till rummen. Bland apparater, som kunde förtjäna omnämnas må anföras en kulkvarn av porslin för malning av cellulosa, som var försedd med blykolor beklädda med gummi. Om denna typ av kulkvarn har någon framtid för sig må lämnas osagt.

Under min vistelse i Washington D. C. den 16 och 17 april besöktes *Bureau of Standards* och *Government Printing Office*. Beträffande den förra, en institution av kolossala mått arbetande på 12 avdelningar med ytterligare ett antal underavdelningar och med över 900 anställda, kan man ej ingå på någon beskrivning på grund av ämnets omfattning. Den intresserade hänvisas härvidlag till en av Direktör George K. Burgess utgiven publikation »National Bureau of Standards», 113 pagina stor 8:o. Direktör Burgess emottog oss mycket älskvärt och vi hade nöjet intaga lunch vid hans sida vid hans och avdelningschefernas bord. De avdelningar, som främst intresserade oss voro avdelningen för kemi samt cellulosa och papper samt försöksfabriken i halvkommersiell skala. Nyligen hade vid sistnämnda avdelning, som förfogade över maskiner för tillverkning av praktiskt taget alla slag av papper såsom holländare av olika slag och storlek, kvarnar, silar, en 31-tums Pusey-Jones Fourdrinier-maskin, kalandrar m. m., slutförts arbeten för sedelpapper och på initiativ från industriellt håll över lumpen såsom pappersmaterial. En ny undersökning torde gälla egenskaperna som pappersråmaterial hos Browns nyaste produkt, likvärd med lump, nämligen blekt stark sulfat. Under ledning av avdelningscheferna Scribner och Amley voro vi i tillfälle att bese dessa avdelningar, ovannämnda försöksfabrik och avdelningen för pappersprovning. Rummet, eller snarare salen för konstant luftfuktighet, där fuktigheten reglerades automatiskt liksom också temperaturen, var försedd med dussintals provningsapparater av varje olika slag. En annan detalj av intresse var byråns metoder för färgbestämning, av vilka den som användes för färger och textilier syntes oss mest tillämplig för våra behov. Man omnämde även, att Professor Hardy vid Massachusetts Institute of Technology nyligen konstruerat en apparat som på elektrisk väg oberoende av synsinnet iakttagelser registrerade ett föremåls, t. ex. ett pappersblads färgsammansättning genom hela spektrum. Den enda nackdel denna apparat hade var det höga priset överstigande 1,000 dollar.

Bland arbeten, som dessa byråns avdelningar även haft sig förelagda, må nämnas standardisering av pappersprovningens metoder i samarbete med Technical Association of Pulp and Paper Industry.

En föreställning om omfattningen av byråns arbete får man, då man hör, att summan av årsanslagen för senast förflutna finansår stiger till över 2,700,000 dollar, varav ordinarie avlöningar 572,000 dollar, nyanskaffning av apparater 88,000 dollar, en ny installation för en kraftstation 100,000 och byggnaden härför 200,000 dollar o. s. v. För de skilda arbetena hava voterats anslag i följande stil: provning av byggnadsmaterial 242,000:—, »industrial research» 176,000:—, »public utility standards» 100,000:—, standardisering av förbrukningsartiklar (equipment) 57 olika klasser, 130,000:—, radiundersökningar c:a 50,000:—, radioaktiva substanser och X-strålar 29,500:—, flottans aviation 77,500 o. s. v.

Slutligen kan för intressets skull anföras, att man vid byrån fast-

ställt längden av den internationella normalmetern i absolut mått d. v. s. i ljusvåglängder med kadmiumlampans röda strålning som enhet.

Byråns arbete omfattar sålunda, kan man säga, allt mellan himmel och jord, och till dess förfogande ställes allt som rimligtvis kan behövas med rund hand.

Jag försäkrade mig om att för framtiden kunna vädja till byråns erfarenhet vid förefallande behov, en anhållan som man med största älskvärdhet förklarade sig gärna vilja tillmötesgå.

En annan statsinstitution i Washington väi värd ett besök var *United States Government Printing Office's* laboratorium. Detta laboratorium, som upprättats 1922, har till uppgift att undersöka allt material såsom papper, svärta, typmetall, lim och inbindningsmaterial avsedda för statstryckeriets behov samt att utarbeta standardnormer för dessa, samt slutligen att övervaka tillverkningen av sådant material för regeringens behov. Därutöver har verksamheten utvecklats att omfatta även försöksverksamhet inom samma branscher. Laboratoriet är det största och fullständigaste i sitt slag i staterna. Redan har samarbete inletts med American Newspaper Publishers Association för åstadkommande av en gemensam undersökning av frågor, där pappret, svärtan eller annat material kan öva inflytande på arbetsresultatet samt att fastställa de lämpligaste och säkraste metoderna för bestämmande av kvaliteten hos tidningspapper. Man siktar på att med ledning härav fastställa en standard specifikation för tidningspapper och samtidigt även för svärtan och dess egenskaper.

Laboratoriet, där vi blevo ytterst vänligt emottagna, erbjöd ett rätt stort intresse och var mycket väl utrustat med allt som hör till pappersprovning och annat inom detta specialfack. Att laboratoriet bedömer frågorna ur tryckeri-synpunkt och mindre ur pappersindustrins ligger i sakens natur. Bland prover på papper, som här förevisades för oss var ett prov på blekt högvitt kraftpapper av i det närmaste samma höga hållfasthet som oblekt kraft. Detta papper var den nya Brown produkten, som redan i annat sammanhang omnämnts.

Rikt begåvade med litteratur och publikationer från laboratoriet uttryckte vi vår tacksamhet för det oss visade tillmötesgående.

Den 2 maj besökte vi på vår resa till Middle-West *Hammermill Paper Co.* i Erie Pa. Emedan chefen för firmans laboratorium Dr. Ing. Bjarne Johnson föregående dag tillsammans med en av firmans ledande ingenjörer avrest till Europa, hade Dr. Johnsens närmaste man, Dr. M. A. Krimmel, erhållit i uppdrag att sörja för oss under vårt besök. Det må genast sägas att Dr. Krimmel fullgjorde detta på ett åtminstone för oss i allo tillfredsställande sätt, i det att vi blevo satta i tillfälle att på det noggrannaste bese laboratoriet, utom det att oss visades en lika angenäm som charmerande gästfrihet.

Det är icke små smulor, som *Hammermill Paper Co.* offrat på sitt laboratorium. Laboratoriehuset i 3 våningar jämte källarvåning har dragit en kostnad av c:a 160,000 dollar, inredningen och appa-

raturen c:a 140,000 dollar. I laboratoriet äro 40 personer anställda av vilka 7 på den s. k. research-avdelningen. Detta laboratoriums utvecklingshistoria är lärorik. Det är icke ett plötsligt steg firman tagit med upprättande av detta storartade laboratorium, man har tvärtom gått mycket försiktigt tillväga. Från det lilla träskjul, där man 1898 kom till rätta med ett par biträden, och vilket träskjul småningom under årens lopp utökades med några andra baracker, tog man 1912 ett stort steg till ett envänings tegelhus, där 5 personer voro sysselsatta med kontroll hörande till driften. År 1917 utvidgades driftkontrollen och ett experimentallaboratorium för tillverkning av cellulosa i halvtknisk skala tillkom på annat ställe i fabriken. Dessa två ovannämnda laboratorieavdelningar opererade oberoende av varandra intill 1919, då det hela förenades under Director Johnsens ledning. Under åren 1919—1925 utvidgades driftkontrollen ytterligare och förlades till tre olika ställen i fabriken. År 1927 tillkom då slutligen det nya moderna laboratoriet, som upptog alla de gamla laboratoriernas funktioner. Golvytan i detta hus är 16,000 kvadratfot emot 720 i laboratoriet av år 1912.

Vad allt kommer nu till utförande i ett sådant fabrikslaboratorium?

För det första undersökas eller analyseras råmaterialen, trä, sva-vel, kalksten, vatten, harts, natronhydrat, alun, färger, kol och oljor. För det andra kontrolleras huvudpunkterna vid tillverkningen, syraframställningen, kokningen, blekningen och holländarearbetet. Vid sidan härav följer man med vattenreningen och limkokningen. Så undersökes cellulosan på uppslutningsgrad, blekbarhet och hållfasthet och sist och slutligen provas det färdiga fabrikatet, pappret, dag och natt på sin färg, vikt, tjocklek, vikningshållfasthet, bottenutseende, färgbeständighet, slit-tryck- och rivhållfasthet, finish, limfasthet och renhet. Slutligen sysslar man i research-laboratoriet med studier avseende ytterligare förbättringar av fabriken produkter.

Laboratoriet är praktiskt inrett och väl utrustat med apparater; i detta avseende och speciellt med avseende å apparaternas kvalitet skyr man inga utgifter. Bl. a. såg man en mikrofotografisk apparat och ett dubbelokular mikroskop av allra högsta fulländning, detta blott såsom ett exempel.

Man frågar sig slutligen, efter att hava sett allt detta, lönar det sig att nedlägga dessa kostnader och detta arbete på kontrollen av en papperstillverkning, låt så vara av mycket höga kvaliteter? Svaret blir utan tvivel ja; konkurrensen är så stor, att det lönar sig eller, med andra ord, det bär sig under förhandenvarande förhållanden icke att undvara sådan kontroll. Av alla en tillverknings egenskaper, — jag avser här en i övrigt konkurrenskraftig vara utan större fel — är utan tvivel jämnheten hos tillverkningen den som höjer varan till det högsta planet och som skänker det största förtroendet och här är kontroll och åter kontroll och disciplin i arbetet det enda medlet att förvissa sig om och bibehålla sin tillverknings art och beskaffenhet. Vi hava därför ett och varje att lära av de praktiska amerikana i detta hänseende, och med avseende å de produkter vi utbjuda

på den amerikanska marknaden få vi lov att rätta oss efter landets sed, om vi vilja behålla den ställning många av våra cellulosamärken lyckats förvärva. I detta sammanhang kan kanske förtjäna påpekas, att den amerikanska cellulosaindustrin hittills i många fall varit ledd av selfmade män utan högre teknisk utbildning, men i detta avseende håller en förändring på att inträda. Många unga skandinaver, finnar och tyskar med högskolebildning arbeta därute, den amerikanska ungdomen själv erhåller en på det väsentliga inriktad utbildning i universiteten, kontroll och »research» går dem i blodet redan i ungdomen, och med den snabba växling hos generationerna, som eger rum i Amerika, stå vi måhända inför en inhemsk amerikansk konkurrens som kan bli utomordentligt hård.

Forest Products Laboratory i Madison Wis., det kända och mycket omtalade, är en unionens statsinstitution under United States Department of Agriculture i branschen Research of the Forest Service. Anstaltens uppgift är kort sagt att bidra till bevarandet av Amerikas skogar genom utvecklandet av de mest ekonomiska metoderna för användningen av trä, börjande från odling och skyddande av växande skog samt genom att icke endast söka och utveckla nya och mera effektiva arbetsmetoder inom träförädlingsindustrin utan även att tillvarataga och nyttigt använda alla slag av avfall. Med den fallenhet för slöseri i stor skala, som naturens rikedomar framkallat i Amerika förelåg här en både betydelsefull och tacksam uppgift. Laboratoriets verksamhet vidtog 1911. Laboratoriet ledes av en direktör och en biträdande direktör jämte en stab, bestående av cheferna för de olika avdelningarna, en administrativ avdelning och 7 tekniska sådana benämnda på följande sätt:

Timber mechanics. Hållfastheten hos trä och därav tillverkade artiklar.

Timber physics. Experimentell och tillämpad ugnstorkning, fysikaliska egenskaper, identifiering och struktur hos trä.

Wood preservation. Behandling av trä, limning och beslagning.

Pulp and Paper. Tillverkningsmetoder och lämpligheten av olika träslag för pappersmassa, papper och specielltillverkningar.

Derived products. Kemiska egenskaper och användning av trä och därav erhållna produkter såsom terpentin, alkohol, ättiksyra etc.

Industrial investigations. Metoder och praktik i såg- och annan industri med trä som råvara, kvaliteter, specifikationer och försök i fabriksskala.

Pathology. Förstörelse av timmer, mögel, fläckar hos trä och av trä tillverkade produkter, antiseptiska egenskaper hos konserveringsmedel för trä.

En oavbruten kontakt mellan laboratoriets avdelningar och de olika industrierna upprätthålles.

Av dessa avdelningar kunde vi flyktigt bese fem, under det vårt huvudintresse vid besöket den 10 maj anknöt sig till avdelningarna för massa och papper samt »Timber physics». Vid den förra emotog vi av herrar Heritage, Curran och Edwardes, och under vår

dagslånga samvaro med dem erforo vi mycket ifråga om avdelningens arbete. I korthet sagt, avdelningens arbete för den amerikanska cellulosaindustrin synes med framgång gå ut på utfinnande av lämpligaste modifikationer för uppslutningen av de olika träslag, som stå den amerikanska industrien tillbuds och en stor del av det uppsving denna industri kunnat uppvisa och de kvalitativa förbättringar som skett, står otvivelaktigt att söka i detta samarbete med laboratoriet. I försökskokeriet, som syntes mig vara det försökskokeri som bäst motsvarar sitt ändamål bland dem jag sett, hade man kokare av c:a ½ kubikmeters volym, en storlek tillräckligt liten för att kunna handhavas utan större besvär, tillräckligt stor för att giva säkra resultat och massa i tillräckligt stor kvantitet för vilka undersökningar som hälst. En annan länk i laboratoriets arbete för industrien utgöra de regelbundet varje år återkommande kurserna för cellulosa-tekniker, som anordnas vid laboratoriet, dessa ersätta i sin mån den brist på teoretisk utbildning som tidigare förefunnits bland de inhemska teknikerna. Avdelningen förfogar över komplett utrustning i halvkommersiell skala för experimentella arbeten över cellulosa och papper bl. a. holländare upp till 50 lbs., en rod-mill 3 × 5 fot, den första i sitt slag. Pappersmaskinerna äro en 20 tums cylinder och en 15 tums Fourdrinier. Nyligen har i laboratoriet tillverkats olika slag av papper från cellulosa av majsstänglar, en tillverkning som även bedrivits i stor skala vid olika pappersbruk, ehuru tillverkningen synes draga en för hög kostnad för att vara konkurrenskraftig. Transportkostnaden för råmaterialet torde sluka för stora belopp. För instundande år 1930 har på avdelningens program upptagits utredningar avseende fästadkommande av större enhetlighet i metoderna för styrkeprovning hos malen massa, och lovade mig avdelningschefen Heritage att vi skulle få del av de erfarenheter man kommer till.

För närvarande påbörjade man studier i papperstillverkning och var Fourdrinier-maskinen för detta ändamål utrustad med mätninginstrument av alla slag, så att alla faser av tillverkningen kvantitativt kunde följas.

Vid avdelningen för »Timber physics» var jag i tillfälle att stifta bekantskap med Dr Georg Ritter, som demonstrerade resultaten av sina fiberundersökningar, som känt gående ut på att taga reda på cellernas finstruktur och inre byggnad, ett forskningsområde som speciellt intresserade oss genom de liknande undersökningar som vi utfört på vårt laboratorium.

Besöket vid denna anstalt kvarlämnade det bästa minne och var samvaron med anstaltens tekniker av stor och bestående nytta för oss. Den kollegialitet och det förtroende som visades oss voro mycket angenäma, och kunna vi vara förvissade om att även för framtiden röna samma tillmötesgående som vid detta personliga besök.

Ett forskningsinstitut på bredare bas och av helt annan typ samt av privat karaktär är *Mellon Institute of Industrial Research* i Pittsburgh, Pa., där vi avlade ett besök den 14 maj. I detta institut,

som samarbetar med universitetet i Pittsburgh är infört det s. k. Industrial Fellowship System enligt förslag av institutets förste tidigt bortgångne direktör Robert Kennedy Duncan. Denne hade, efter att hava övervarit sjätte internationella kongressen för tillämpad kemi i Rom 1906 och besökt flera av Europas länder i och för studier, kunnat konstatera, att Amerikas kemiska industri ifråga om metoder och vetenskaplig ståndpunkt överhuvud befann sig i en svag position i förhållande till Europas. Hans plan gick därför ut på att hjälpa de fabrikanter, som önskade övergiva det gamla föräldrade sättet till erhållande av den hjälp till vetenskaplig teknisk forskning som erfordrades för industriens modernisering och utveckling. I en artikel i en amerikansk tidskrift i januari 1907 och senare i en av honom utgiven bok gav han uttryck åt sin åsikt, att det av honom nu rekommenderade systemet komme att visa sig även ekonomiskt lönande.

Enligt fellowship-systemet samarbetar en sammanslutning, en firma eller en enskild person med undersökningsinstitutet så, att institutet för uppdragsgivarens räkning upprättar ett »Fellowship» d. v. s. anställer en lämplig person, som erhåller i uppdrag att uteslutande egna sig åt lösningen av den uppgift uppdragsgivaren önskar behandlad. Arbetsledning, apparater, kemikalier, litteratur och arbetsplats ställer institutet till förfogande. Ett »Fellowship» upprättas icke för kortare tid än ett år och uppdragsgivaren förbinder sig att erlagga med uppdragets utförande förenade kostnader. Dessa industriella fellowships äro av tvänne slag, individuella eller multipla. Ett individuellt fellowship benyttjar sig av en enda kemists eller ingenjörs arbete med tillfällig assistans när det är behöfligt; ett multipelt fellowship har en eller flera research-män under ledning av en Senior-Fellow som i sin tur är ansvarig inför institutets ledning.

De kostnader ett fellowship drager hava i allmänhet visat sig uppgå till i medeltal c:a 5,000 dollar per år för varje i Fellowship'et arbetande person. Inom en och samma industriella bransch får samtidigt förefinnas endast ett fellowship.

Duncan lyckades intressera tvänne bröder, Andrew W. och Richard B. Mellon, bosatta i Pittsburgh och söner till domaren Thomas Mellon, för inaugurering av detta system vid universitetet i Pittsburgh, där verksamheten begynte i provisoriska lokaler den 1 mars 1911. Två år senare, i mars 1913 gav bröderna Mellon såväl institutet som systemet permanent karaktär till minne såväl av sin fader, som till ära av systemets upphovsman Dr Duncan, som emellertid tyvärr avled redan följande år. I februari 1915 inflyttade institutet i sitt vackra hem, avsett för högst ett femtiotal fellowships, vilket antal nåddes redan inom åtta år därefter. Senare har genom bröderna Mellons ekonomiska stöd ytterligare tomtarealer och lokaler ställts till institutets förfogande. Övan ingångsdörren till institutets huvudbyggnad läser man följande ord:

»This building is dedicated to the service of American industry and to young men who destine their life-work to the industries; the

goal being ideal industry, which will give to all broader opportunities for purposeful lives».

Syftemålet med detta institut, sådant detsamma återgives i ovanstående ord, har i fullt mått gått i uppfyllelse, varom utvecklingen vittnar. Under det antalet fellowships år 1912 var 12, de arbetandes antal 24 och inkomstsumman belöpte sig till c:a 50,000 dollar, voro motsvarande tal under sistförflutna finansår 62 fellowships, 145 arbetande och 800,083 dollar. Av dessa fellowships hade ett varat oavbrutet sedan år 1911, 3 sedan 1915, 4 sedan 1917 o. s. v. Institutet är icke av kommersiell natur, utan är det fullständigt oberoende och beräknar sig icke någon vinst för de undersökningar som utföras under dess ledning.

I ett land med så mångsidig kemisk industri som Förenta Staterna gestaltar sig ett dylikt instituts verksamhet i motsvarande grad mångsidig; här har behandlats frågor från snart sagt varje kemisktindustriellt område.

Den allmänna gången vid ett arbete är ungefär följande: Man kan särskilja tre faser i densamma, den första är en förberedelse bestående i litteraturstudier, konferenser med uppdragsgivaren m. m., varefter en plan uppgöres och tillställs uppdragsgivaren. Efter det denna plan granskats av alla parter, uppgör institutets ledning ett definitivt program för undersökningen, som nu påbörjas i laboratoriet i form av experimentelt laboratoriearbete. Här efter följer metodens utveckling, tillverkning av en produkt med ledning av den verkställda undersökningen. Först i försöksskala (unitplant scale) i en för ändamålet uppbyggd försöksanläggning, — av vilka ett antal äro i konstant drift vid institutet —, senare i kommersiell skala vid uppdragsgivarens fabrik.

Det är icke endast enskilda industriella företag som anlita institutet, flera industriella sammanslutningar — för närvarande icke mindre än åtta olika sammanslutningar inom den kemiska industrien, hava sedan flera år tillbaka sina fellowships vid institutet till allmän båtad och tillfredsställelse.

För sammanhållning och kamratskap mellan de anställda sörjes genom The Robert Kennedy Duncan Club, som har satt befordrandet av samarbete till ett av sina huvudsyften.

Vid vårt besök blevo vi på det mest förekommande sätt emottagna av institutets chef Direktör Edward R. Weidlein, som genom vårt laboratoriums 10-års publikation, vilken tidigare tillställts honom, icke endast var väl orienterad beträffande vår verksamhet, utan även icke underlät att säga några artiga ord om densamma. Dessutom erinrade sig Direktör Weidlein den korrespondens, som vid vårt Centrallaboratoriums startande 1916 förts mellan detta och Mellon Institutet. Av Dr. Hedenberg, född av svenska föräldrar och talande något svenska, fördes vi omkring överallt i institutet, som genom den påtagliga trängsel som där rådde bar vittne om sin aktivitet.

Förlagt till hjärtat av Pennsylvania mitt i ett stort industridistrikt, kombinerat med en härd för forskningen, universitetet i Pittsburgh,

har Mellon Institute of Industrial Research på få år starkt bidragit till att fylla den lucka Dr. Duncan för tjugo år sedan konstaterat i amerikansk industri, och kvaliteten av de amerikanska tillverkningarna nutilldags överhuvud måste övertyga envar om, att den anda, i vilken man här arbetar har sin stora betydelse, och att många mål aldrig skulle hava blivit nådda utan detta målmedvetna samarbete mellan vetenskapen och industrin. Man måste även skänka beaktande åt vad United States Department of Commerce har uttalat ifråga om betydelsen av dylikt arbete, då departementet säger: »among constructive activities of trade associations none is more fitting nor more profitable than scientific research.»

Ett av skälen varför jag utsträckte min resa även till Kanada var min önskan att besöka det nyss upprättade nya institutet för pappersmasse- och pappersindustri *The Pulp & Paper Research Institute of Canada* i Montreal, vilket under stora ceremonier invigts detta år i januari. Att lokala förhållanden spela en viss roll vid förläggningen och organisering av ett forskningsinstitut framgår såsom ett exempel av detta institut. I Kanada har redan länge existerat ett Forest Products Laboratory av samma typ som det i Madison, men med detta nya har man velat tillgodose även andra intressen än de statliga. Det är en rätt egendomlig symbios av industrin, ett universitet och kanadensiska staten, som frambragt det nya institutet. Avdelningen för pappersmasse och papper vid Forest Products Laboratory, som förflyttats till det nya institutet, är en statsinstitution. Canadian Pulp & Paper Association har bekostat huset och en stor del av utrustningen, — summor bortåt minst en halv miljon dollar —, men huset står på grund, som tillhör Mc Gill universitetet och vilken uthyrts till Pulp & Paper Association. Huset disponeras delvis av associationen, som där har sina kontorslokaler, delvis av Mc Gill universitetet, vars avdelning för industriell- och cellulosa kemi förfogar över största delen av byggnaden samt slutligen av Forest Product Laboratorys avdelning för pappersmasse och papper, som förfogar över en storartad försöksfabrik och ett laboratorium. Till denna försöksfabrik hava industrifirmor gjort betydande donationer i form av naturaprestationer, maskiner av alla olika slag. Denna fabrik, representerande såväl sliperi, som cellulosa fabrik (sulfat och sulfat) och pappersbruk, var vid mitt besök ännu långt ifrån färdig att tagas i bruk.

Byggnaden är mönstergillt byggd och inredd, på pengar har man icke sparat. Under ledning av Professor Hibbert, professor i industriell- och cellulosa kemi vid Mc Gill universitetet besåg jag hans vackra laboratorium, omfattande husets andra och tredje våning. Professor Hibbert var för närvarande med sina elever sysselsatt med en hel del intressanta problem, bland vilka må nämnas hans studier över svavelsyrlighetens inverkan på aldehyder och ketoner, främst sådana av samma natur som man antager ligninet vara, för att genom dessa enklare fall av reaktionskinetik kunna sluta sig till beskaffenheten av den reaktion som försiggår vid träets uppslutning. Besöket hos Professor Hibbert, som är en synnerligen älskvärd och

angrämt person, beredde mig stor tillfredsställelse och var det av stort intresse att bese laboratoriet i detalj, där alla moderna installationer, bl. a. en storartad kyllinrättning, förefunnos. Den anda som präglade detta institut var mycket kordial och angenäm och förhållandet mellan lärare och elever föreföll att vara det bästa tänkbara.

Efter att hava avlagt besök även hos Mr. Cadman i Canadian Pulp & Paper Association egnade jag återstoden av dagen åt att under Mr. Camerons och Mr. Payne's ledning bese Forest Product Laboratorys avdelning för pappersmasse och papper, ehuru såsom nämnts försöksfabriken, liggande utom husets plan vid sidan av detsamma, ännu ej var färdig. Då man såg all denna utrustning av alla tänkbara slag i halvt teknisk skala, värd c:a 250,000 dollar enligt uppgift, frågade man sig ofrivilligt, har man, kan man hava motsvarande nytta härav, och huru många dagar av året kommer man att driva slipstolar och pappersmaskiner? Enligt min tanke, och jag vet att min åsikt delas av kolleger här i Europa, torde en dylik installation i så pass stor skala vid ett laboratorium, i en stad, knappast kunna anses vara den lyckligaste formen för en industriell försöksverksamhet inom pappersindustrin. Har man obegränsade medel till sitt förfogande och kan bekosta en dylik installation samt driva densamma med de priser på kraft och vatten, som debiteras i en stad, så må man bestå sig lyxen av en dylik. Man kan ej undgå att göra reflexionen, att skulle de organisationer som i övrigt bekostat laboratoriet även hava bekostat denna del av anläggningen, skalan måhända skulle hava blivit en annan. Nu synes en ädel tävlan bland alla maskinfirmor inom pappersbranschen hava sammanbragt det mesta av den behövliga apparaturen.

Med Mr. Cameron samtalande jag i aktuella frågor, styrkeprovingar m. m. samt överenskom om utbyte av arbetsresultat i lämpliga stycken.

Detta institut står utan tvivel till alla sina delar på höjdpunkten av vår tids utveckling och det har sitt stora intresse att hava sett vad stora och rika länder kunna och anse sig böra offra på den industriella utvecklingens altare. Vi små nationer, där summor sådana som de vilka använts i U. S. A. och Kanada icke äro överkomliga, få lov att reda oss med mindre, och min övertygelse är, att man gott kan reda sig med mindre storslagna anläggningar blott man koncentrerar sig på det för oss väsentliga och strängt behövliga.

Såsom helhetsintryck av besöken vid de industriella forskningsinstituterna i Amerika kvarstå de stora, för att ej säga för våra förhållanden obegränsade tillgångarna ifråga om instituten själva och deras underhåll och förseende med de bästa och modernaste apparater, ett stort intresse för uppgiften icke endast hos institutens egna anställda, utan i allmänhet samt hos industrien en fast tro på forskning såsom nyckel till industriell och kommersiell framgång, även om det kräves tid och pengar för dess bedrivande.

Pinisosylvinsyra, C₂₀H₃₀O₂, en syntetisk hartssyra.

Nya bidrag till frågan om pinabietinsyrans (abietinsyrans) struktur.

Av Ossian Aschan.



I det av mig på grund av nyare undersökningar utförliga och mer tidsmässiga systemet¹⁾ för de i *Pinus*-arterna alstrade hartssyrorna och deras isomerer ingår under gruppbenämningen C II) de s. k. isosylvinsyrorna, vilkas existens redan därvid kunde förutses (se nedanstående tabell):

Föreliggande arbete behandlar den första representanten av denna klass, som omfattar *de genom kemisk inverkan* på de i naturen alstrade hartssyrorna. Således räknas inte hit de i tabellen upptagna hartssyregrupper, vilka genom *svag eller starkare upphettning* medelbart eller omedelbart isomeriserats ur representanter av de sistnämnda. Beteckningen *pinisosylvinsyra* har införts för att angiva, att denna förening härleder sig från den av mig ingående undersökta pinabietinsyran, erhållen ur den vid indunstning av sulfatcellulosaluten avskiljda råa tvålen, vilken med syror ger upphov åt den s. k. »stalloljan».

¹⁾ Chem. Zeitung 1924, 149; jfr. Finska Kemistsamf:s Meddel. 32 p. 32, 72 (1923); »Naftenfören., terpenor o. kamferarter»; Sv. Tekn. Vetensk.-Akademiens i Finland Acta I—III, sid. 357 (1926).

Tabell 1.

Beteckning av grupperna	Beständighet i luft	Katalytisk additionsförmåga för väte	Relativ löslighet i organiska solventier	Smältpunkt
A. Nativa hartssyror (enl. Köhler »naturliga hartssyror»):				
<i>I. Pimarsyror</i> (Vesterberg) och	beständiga	upptaga blott 2H (Pt-katalys)	svårösliga	hög
<i>II. Sapinsyror</i> ; hit höra	mycket obeständiga	obekant	lättlösliga	låg
1) <i>Pininsyror</i> (uti upphettat Pinusharts).	d:o d:o	obekant	lättlösliga	låg
2) <i>Isopininsyror</i> (i svagt upphettat d:o).				
B. Kolofonsyror : bildas vid upphettning av sapinsyrorna). De indelas i:	obeständiga	upptaga successivt 2H och 4H.	ganska lösliga, lätt vid kokning	vid c. 150—160°
<i>I. Isopimarsyror</i> : (bildade under 200°); omlagras lätt vid stark upphettning över c. 200° uti	obeständiga	endast 2H resp. Br ₂ däremot 2HBr	svårösliga också vid kokning	hög
<i>II. Abietinsyror</i> (omlagras ej vidare, men kunna undergå optisk (sterisk) isomerisation).				
C. Sylvinsyror (bildas ur andra hartssyror genom på kemisk väg skeende omlagring). De indelas i:	beständiga	4H resp. 4(OH)	ganska svårösliga	ganska hög
<i>I. Egentliga sylvinsyror</i> som uppkomma vid upphettning med mineralsyror (Wienhaus);				
<i>II. Isosylvinsyror</i> , som uppkomma vid avspjälkning av halogenvätesyra eller vatten ur motsvarande additionsprodukter av andra hartssyror	synbarligen beständiga	obekant	lättlösliga	låg

I det följande behandlas pinisosylvinsyrans framställning ur dihydrobromiden¹⁾ av pinabietinsyra, samt vissa salter och additionsprodukter av den förstnämnda med bromväte och brom; vidare bromvätetets avspjälkning ur dessa samt icke oväsentliga bidrag till kännedom om strukturen av *pinisosylvinsyra* samt *pinabietinsyra* (resp. den därmed bevisligen till sin konstitution identiska²⁾ vanliga *abietinsyrans* av P. Levy).

En ingående undersökning av pinabietinsyrans nyssnämnda *dihydrobromid* ävensom dess nyligen framställda *monohydrobromid* (se nedan under 1, g) skall utgöra föremål för en senare avhandling.

¹⁾ Johansson, Arkiv f. Kemi o. s. v. 6, nr 19; Virtanen, Ann. 424, 193 (1921) samt förf.
²⁾ Aschan, Ber. 55, 2944 (1922); Aschan och Paul Levy, Ber. 60, 1923 (1927).

Vid försöken har jag flitigt och med framgång biträtt av studeranden *Olof M. Gadd*.

1. Pinisosylvinsyrans framställning och egenskaper.

Härom ingår redan en kort notis i förf:s bok: »*Naftenföreningar, terpenier och kamferarter*»¹⁾, som här utförligt kompletteras.

a) *Framställningen* eger rum genom behandling av dihydrobromiden av pinabietinsyra med alkoholiskt kali. För att en möjlig omlagring skulle undvikas, kokades till först 1 g bromförening 2 t. med noggrannt 0.2420 g (2 moler) ren kaliumhydroxid, upplöst i 90-proc. alkohol. Efter alkoholens avdunstning i luftström och återstodens upplösning i vatten utfälldes syran (0.7 g) med ett ringa överskott av saltsyra och uttvättades på filtrum. Halogenprovet på kopparspiral utföll negativt. Användningen av salpetersyra i stället för saltsyra såsom tidigare var därför onödig. Smältpunkten som låg vid 80° var emellertid så tillvida något inkonstant att sintring begynte redan efter 60°. Ett blandprov med ren pinabietinsyra (smp. 182—183°) smalt vid 145°, med ursprunglig dihydrobromid vid 150°. Mot permanganat var isosylvinsyran omättad. Följande tabell 2 visar reaktions- och utbytesförhållandena m. m. vid ett antal framställningsförsök:

Tabell 2.

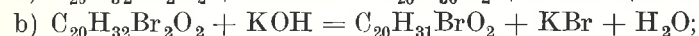
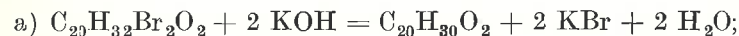
N:o	Utgångsmaterial		KOH g i 90 % alkohol	Tid vid kokning timmar	Mängd av erhållen råprodukt	Utfälld produkt:	
	Pinabietinsyrans	mängd				smält- punkt	bromhalt
1	dihydrobromid	1.0 g	2 mol 0.242 g	2	0.7 g	(60°) 80°	Bromfri
2	»	»	1 mol 0.121 »	2	0.77 »	(75°) 90°	2.03 %
3	»	»	1.0 g (översk.)	4	0.69 »	(65°) 80°	Bromfri
4	»	2.0 »	2.0 g (d:o)	4	1.4 »	(60°) 80°	d:o
5	monohydrobromid	1.0 »	1.0(d:o)	3	0.47 »	(65°) 80°	d:o

De i tabellen över smältpunkterna anförda talen inom parentes ange en begynnande sintring hos de erhållna råprodukterna. Dessa kvarhålla likasom andra ur vattenlösningar utfällda hartssyror, såsom jag tidigare²⁾ utförligt framhållit, en viss vattenhalt, vilken först efter rätt långvarig torkning i vakuum avgår. Detta framträder även däri att mängderna lufttorr råprodukt i tabellens 5te spalt är något högre än den teoretiskt beräknade, ehuru råprodukten i de normala fallen 1), 3) och 4) är bromfri. Genom att hålla isosylvinsyran en längre tid i förnyat vakuum steg i själva verket sintringspunkten, men smältpunkten hos råprodukten förblev densamma vid 80°.

¹⁾ Sid. 418 av Sv. Tekn. Vetenskapsakademiens Acta I—III (1926).

²⁾ »*Naftenföreningar, terpenier och kamferarter*», sid. 362 (1926).

Emellertid kunde den observerade sintringen även bero på en om ock svag förorening genom att biprodukter bildats vid avspjälknigen, som i de 3 nämnda fallen konstaterats ega rum enligt formeln a), i fallet 2) enligt b) och i 5) enligt c), vilket samtidigt påpekas:



Att även en ringa bireaktion skedde vid reaktionen a) framgick däruv, att då råprodukterna i fallen 1), 3) och 4) omkristalliserades, så försvann sintringen och smältpunkten steg något; men i det stora och hela sker inte någon isomerisation ens vid stark ökning av kalihalten utöver 2 moler enligt a).

Syran är lätt löslig i alla vanliga solventier utom i vatten. Omkristalliseringen lyckades dock vid upplösning i 90-procentig metylalkohol, varefter vatten försiktigt tilldroppades, så länge lösningen vid obetydligt över rumstemperatur jämt och nått höll sig klar. Sedan den stått en längre tid, avskiljdes små vackra glittrande kristaller med smältp. 82°. Samma resultat er nåddes då metylalkoholen försiktigt avdunstades i vakuum.

b) *Sammansättning*. Såsom tidigare angivits¹⁾, gävo tvänne väl stämmande analyser i medeltal

C 79.84 %; H 9.73 %. Ber. C 79.47 %; H 9.93 %.

Följande tal härleda sig från en senare analys:

0.1970 g substans gav 0.5730 g CO₂ och 0.1640 g H₂O, med C = 79.42 %; H 9.25 %.

c) *Färgreaktioner*²⁾. 1) Enligt *Liebermann*³⁾. Medan ett för jämförelse anställt prov (0.02 g) av pinabietinsyra, upplöst i den minsta erforderliga mängden acetanhydrid, efter tillsats av en droppe conc. svavelsyra till en början blev starkt färgat, nämligen efter 2 min. rödviolett, efter 4 min. blå och därefter grön, färgades isosylvinsyran till först *svagt rödaktig, därefter ljusbrun med grön nyans, utan varje violett skiftning*.

2) Ett ringa, i kloroform löst prov av isosylvinsyra försattes med c:a 1/4 vol. ättiksyreanhydrid och ett par droppar conc. svavelsyra (*Hesses reaktion*⁴⁾), varvid en *ljusröd, sedan en fuksinartad röd och småningom violett färgning erhölls*.

d) *Salter*. Ehuru *natriumsaltet* visade sig vara föga karakteristiskt, framställdes det för att jämföra dess vattenlöslighet med pinabietinsyrans, som är nästan olösligt i sodalösning. För ändamålet löstes

¹⁾ »*Naftenföreningar, terpenier och kamferarter*», sid. 418 (1926). Vid titrering erhöles tal, som ledde till formeln C₂₀H₃₀O₂. — ²⁾ Loc. cit. sid. 418 (1926). — ³⁾ Ber. 18, 1804 (1885). — ⁴⁾ Ann. 211, 273 (1882).

ett prov av syran, för att säkert bliva vattenfritt, i petroleter (kokp. 30—80°), lösningen filtrerades genom ett torrt filter och avdunstades i luft vid vanlig temperatur i en tarerad skål; vikt 0.6346 g. Denna mängd försattes med den beräknade kvantiteten (0.0483 g.) i alkohol upplöst natrium, varefter lösningen avdunstades till konstant vikt i vakuum över kalciumklorid. Natriumbestämningen i tvänne så behandlade prov gav vid avrökning med konc. svavelsyra följande tal:

Ur 0.070 g subst. erhöles 0.0178 g Na_2SO_4 : Na 8.23 %
 » 0.070 g » » 0.0160 g » : » 7.40 »
 Beräknat för $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Na}$: Na 7.09 %

Ehuru den förra av dessa bestämningar utföll mindre noggrann, visar resultatet att natriumsaltet av en enbasisk syra med denna formel föreligger. Det visade sig, vilket är viktigt, att det i vatten mycket lättlösliga saltet även vid tillsats av soda förblir i lösning. Också vid direkt behandling av syran med 10-procentig sodalösning sker ingen grumling av vätskan.

Silversaltet, $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Ag}$, utfaller vid tillsats av den ungefärliga mängden silverniträt till natriumsaltets lösning som en färglös fällning. Analysen av denna, som vid torkning småningom mörknade, ledde till följande resultat:

0.0500 g substans gav 0.0132 g Ag : Ag = 26.36 %; ber. 26.40 %.

e) *Addition av brom*. För bestämning av mättningsgraden adderades brom i kloroformlösning, varvid ett överskott användes, emedan bromfärgens inträde var svår att bestämma, även vid användning av en pufferlösning. Vid indunstning till konstant vikt erhöles följande tal:

0.1 g syra upptog 0.101 g Br.
 Beräknat för 2Br 0.053 » »
 » » 4Br 0.106 » » . Följaktligen upptogs 4 atomer Br.

En halogenanalys på indunstningsåterstoden ledde till nedan-nämnda resultat:

0.052 g subst gav 0.063 g AgBr eller 51.54 % Br
 För $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Br}_4\text{O}_2$ erfordras 51.45 % »

Ovanstående bestämningar, vilka komplettera varandra, leda till att denna *isosylvinsyra* är en dubbelt omättad förening.

Tetrabromiden, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Br}_4\text{O}_2$, vilken var fast (smältp. 87°), var något brunfärgad samt lättlöslig i de vanliga organiska solventierna, olöslig i vatten. Möjligen kunde den, oaktat sin höga molekylarvikt, erhållas i kristallinisk form genom upplösning i något vattenhaltigt metylalkohol och långsam avdunstning av lösningen över svavelsyra.

f) *Addition av bromväte*. Isosylvinsyran upptager 2 moler brom-

väte. 1 g löstes i litet absolut eter och försattes i bombrör med 12 cem. av en 40-proc. lösning av bromväte. Grumling inträdde genast; så snart röret blivit tillsmält uppträdde en klump i detsamma. Efter en vecka avfiltrerades den kristalliniska fällningen och tvättades med isättika och vatten. Produkten utgjorde lika mycket som utgångsmaterialet, kristalliserar helvit och visade vid långsammare upphettning smältpunkten 192°, vid snabbare 192—196°. En blandning av likastora delar härav och av pinabietinsyrans dihydrobromid (Smp. 192°) på urglas smalt vid 190°. En halogenbestämning enligt *Carius* gav följande resultat för isosylvinsyrans dihydrobromid:

0.0870 g substans gav 0.0635 g AgBr : Br = 31.06 %
 Ber. för $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{O}_2$: » = 34.32 »

Härvid återbildades, att döma av likheten i smältpunkt pinabietinsyredihydrobromiden, vilken i så fall från början vore ett derivat av sylvinsyran.

g) *Sylvinsyra ur monohydrobromiden av pinabietinsyra*. Denna väl kristalliserande *monohydrobromid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{BrO}_2$, vilken isolerats genom utkokning av den råa dibromprodukten, erhålles vid inverkan av bromväte-isättika på pinabietinsyra, med acetone (Smp. 186°), kokades (1.0 g) med ett överskott av alkoholiskt kali, innehållande 0.5 g, i tvänne timmar. Då svag halogenreaktion ännu förmärktes, fortsattes kokningen ånyo en timme, tills denna reaktion försvunnit, lösningen befriades från alkohol genom indunstning och vattenlösningen av återstoden utfälldes med utspädd salpetersyra; den vägde 0.44 g efter torkning. Den något gulaktiga produkten, som med sodaalkalisk kaliumpermanganatlösning visade sig omättad, smalt vid 80° efter sintring vid C. 60°. Sannolikt föreligger även här vår isosylvinsyra.

2. Dihydroisosylvinsyra, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$.

För frågan angående pinabietinsyrans (resp. den vanliga strukturidentiska abietinsyrans enligt *Levy*) konstitution var det viktigt att bestämma bromatomernas inbördes ställning i syrans ovan-nämnda dihydrobromid, som framställes genom addition av bromväte i isättika till pinabietinsyra. Försök i denna riktning utfördes genom inverkan av zink och isättika på sagda bromförening. I själva verket erhöles resultat, vilka visat sig vara av vikt även för pinabietinsyrans struktur.

a) *Beredning*: 2.0 g av dihydrobromiden uppvärmdes med 20 g isättika på vattenbad, varvid den likväl ej gick i lösning. Oberoende härav tillsattes 0.563 (2 moler) zinkull, och nu skedde upplösning inom 10 minuter under svag gasutveckling. En femtedel uttogs som prov av den ljusst gulbruna lösningen och utfälldes med vatten. Då substansen, som torkats och efter begynnande sintring smalt vid 92° gav svag reaktion på halogen, upphettades återstoden av reaktionslösningen vidare under 3 t., då den var halogenfri och kunde

avskiljas genom vattentillsats. Ett nytt prov dihydrobromid på 1 g behandlades lika, men med zinkstoff, varav inalles en mängd motsvarande 4 moler samt 10 cc isättika användes under en reaktionstid av 4 t. Med vatten erhöles i detta fall 0.66 g av produkten, som åter gav smältpunkten 92° efter sintring. *Baeyers* permanganatreaktion visade att den var omättad.

Analyserna ledde till sammansättningen för en *dihydroisosylvin-syra*, $C_{20}H_{32}O_2$, ehuru vätehalten vid de första analyserna utföll väl låg. Samma erfarenhet har jag tidigare haft med dihydropinabietinsyra, som bildas vid katalytisk reduktion av motsvarande harts-syra¹⁾ enligt *Löw-Willstätter*. Vid tillräckligt långsam förbränning erhöles även här ett bättre om ock ej i vanlig mening fullt tillfredsställande resultat, nämligen med talen C 78.78 % och H 9.94 %, medan 78.95 % och 10.53 % beräknas för dihydroisylvinsyra.

Emellertid ledde bestämningarna öfver mätningsgraden hos denna syra för brom och bromväte till en säker uppfattning om att en enkelt omättad förening föreligger.

b) *Addition av brom*. Operationen företogs i kloroformlösning. Av 0.2 g syra upptogs till mättning 0.1073 g brom, medan Br_2 beräknas utgöra 0.1042 g. Den vid c. 92° smältande, något brungula produkten var en fast men kolloidal substans, sannolikt en blandning av stereomerer; den kunde ej genom omlösning bringas till kristallisation. Den visade enligt *Carius*, sannolikt på grund av att även en ringa substitution egt rum, en något högre bromhalt, $Br = 36.36$ % mot beräknade 34.44 %.

c) *Addition av bromväte*. 0.5 g av syran $C_{20}H_{32}O_2$ löstes i en mindre mängd absolut eter och försattes i tillsmältbart rör med 3 g av 40-proc. bromväte-isättika. Efter en tid förmärktes en fast klump i röret, vilket sedan under 5 dygn fick stå vid c. 18°. Därefter filterades och tvättades produkten med isättika och vatten. Den rena kristalliniska produkten var mättad mot soda-alkalisk kaliumpermanganat lösning, något grå till färgen och egde smältpunkten 163—165°. Vid en halogenbestämning erhöles ur 0.0591 g substans 0.0300 g AgBr, motsvarande 21.64 % Br mot beräknade 20.75.

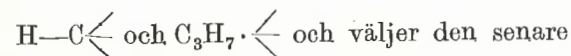
Den av oss erhållna *dihydropinisosylvinsyra* innehåller således endast en etylenbindning.

3. Slutsatser angående strukturen hos pinabietinsyra och dess vid vår undersökning härledda derivat.

Av intresse är att söka utröna, huru ovanstående fakta påverka vår uppfattning om dessa teoretiska spörsmål, närmast med hänsyn

¹⁾ De tidigare försöken häröfver utfördes av *Johansson* (Arkiv f. Kerni o. s. v. 6. Nr: 19) och *Virtanen* (Ann. 424, 193 (1921); jfr. en senare utförligare undersökning av förf. vid förhöjd temperatur: »Naftenföreningar, terpenier och kamferarter», sid. 392 ff. (1926).

till *Virtanens* pinabietinsyreformel I (se nedan i slutet av denna avhandling.) Redan den mycket lägre smältpunkten hos den ovan beskrivna dihydropinisosylvinsyra visar, att denna är isomer med dihydroderivatet av pinabietinsyra (se ovan). Då dubbelbindningen i *Virtanens* formel befinner sig i α , β -ställning, så dirigeras antagligen bromatomen i den ena molekylen bromväte av steriska orsaker till α -ställningen invid karboxylen, medan bromatomen i den andra molekylen under uppspjälkning av cyklopropanringen har att välja mellan grupperna



i samma sexring, vilken utgör platsen för nästan all omsättning inom pinabietinsyra, åtminstone vid måttlig temperaturförhöjning. Sannolikt uppträda i detta senare fall, såsom vid andra motsvarande omsättningar inom terpenkemin, flere isomerer, att döma av att utbytet på den ifrågavarande välkristalliserande dihydrobromiden av pinabietinsyra, (smp. 192°) inte är kvantitativt.

Vår undersökning lämnar härom en intressant vägledning, nämligen genom dihydrobromidens förhållande vid inverkan av zink och ättiksyra. Enligt den *Baeyer'ska* regeln för mättade 1,2-dibromsubstituerade alicykliska föreningars förhållande till dessa agenser, avspjälkas nämligen de båda bromatomerna lätt och en dubbelbindning uppkommer mellan tillhörande ringatomer. Detta fall föreligger här. Vi kunna således, synes det mig, på goda skäl tillägga pinabietinsyrans dihydrobromid formeln II (se nedan som förut) och den därur resulterande nya dihydroisylvinsyra, *dihydropinisosylvinsyra*, formeln III. *Dibromiden* av denna borde vara strukturellt identisk med pinabietinsyrans dihydrobromid; dock lyckades det, som nämnt, inte att erhålla den ren genom kristallisation. Dess låga smältpunkt och kolloidala egenskaper tyda på en blandning av stereomerer, vilket redan påpekades.

Däremot var det för dihydroisylvinsyrans likaledes mättade men välkarakteriserade monohydrobromid (smp. 163—165°) obestämbar, vid vilkendera kolatomen av dubbelbindningen bromatomen förekommer, varför dess strukturformel blir osäker och bortlämnas.

Sedan *dihydrobromiden av pinabietinsyra* ävensom *dihydropinisosylvinsyra* erhållit formeln II. resp. III., så tillkommer *pinisosylvinsyra*, vilken bildas ur den förstnämnda med alkoholiskt kali och av allt att döma icke därvid blivit isomeriserad, strukturen IV.

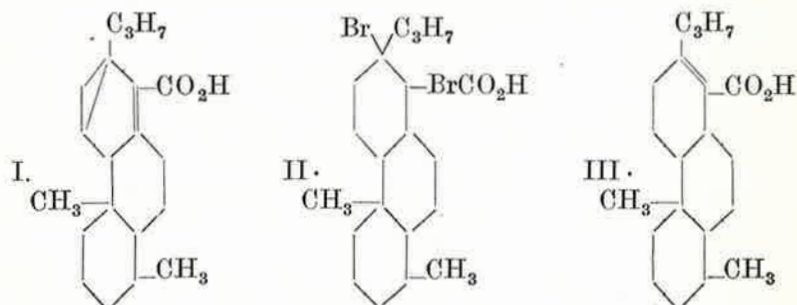
Genom ovan anförda experimentella fakta har den år 1918 av *Virtanen* uttalade uppfattningen om pinabietinsyrans konstitution (se formeln I.), varom jag omedelbart förenat mig, erhållit ett så starkt stöd, att man utan betänkanke kan lägga den till grund för sin uppfattning. Man har nämligen efter den nu relaterade utredningen svårt att lokalisera karboxyl, isopropyl, trering och dubbelbindning annorlunda än inom en gemensam 6-ring, vilken därtill inte kan vara den

mellersta inom den hydrerade fenantrenkärnan. Endast i ett avseende, nämligen läget för den metylgrupp, som avspjälkes vid upphettning med svavel enligt *Vesterberg* och således inte återfinnes i det därvid bildade retenet, synes mig numera osäkerhet råda.

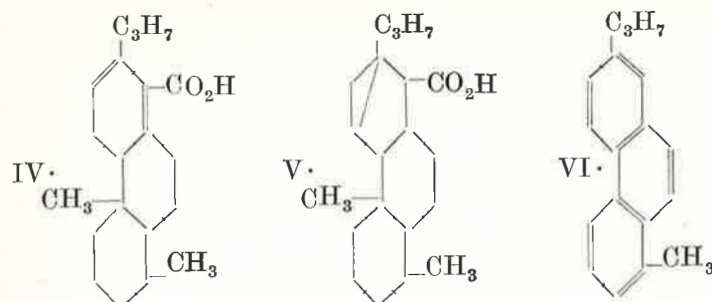
Tidigare hava *Johansson*¹⁾ och *Virtanen*²⁾ medels metallkatalytisk hydrering i lösning vid vanlig temperatur, den förstnämnde av amerikansk abietinsyra och den senare av pinabietinsyra, framställt dihydroprodukter, vilka på grund av materialernas lika struktur också visat sig strukturidentiska. Senare upprepade jag hydreringen, men som nämnt vid högre temperatur med preparat av vardera, nämligen för att fastställa huruvida pinabietinsyra (abietinsyra enligt *Levy*) kan upptaga mera än 2 atomer väte. Detta framkallades av ett arbete av *Ruzicka*, *Schinz* och *J. Meyer*⁴⁾, vilka vid samma hydreringssätt, med en av dem i högvakuum ur amerikanskt kolofonium isolerad hartssyra (benämnd *abietinsyra*) med lägre smältpunkt än våra preparat, erhållit en tetrahydroxyra.

Härvid fastställdes vid mina omfattande försök, att *pinabietinsyra* och ej heller den därmed identiska *abietinsyra* (*Levy*) förmår additionellt upptaga mera än 2 atomer väte. Den erhållna dihydroxyran var också i vartdera fallet mättad mot sodaalkalisk permanganatlösning och innehöll ingen dubbelbindning, detta i överensstämmelse med *Virtanens* formel. Tillägger man denna dihydropinabietinsyra nedanstående formel V med intakt trering, så framträder orsaken till dess olikhet med den ovanstående omättade dihydropinisosylvinsyran III. med full pregnans. Även detta resultat av vår föreliggande undersökning är således lätt förklarligt under beaktande av vår föreliggande formulering av pinabietinsyrederivaten.

Här följa våra formler med sina angivna nummer jämte det grundläggande skemat för reten (VI):



¹⁾ Arkiv för kemi o. s. v. 6, Nr 19 (1917). — ²⁾ Dissert. Helsingfors (1918); Ann. 424, 160 (1921). — ³⁾ Naftenföreningar, terpenier och kamferarter (Helsingfors 1926) sid. 390, 412. ⁴⁾ Helv. chim. Acta 6, 1077 (1923).



I Pinabietinsyra = abietinsyra (*Levy*). II Dihydrobromid av pinabietinsyra. III Dihydropinisosylvinsyra. IV Pinisosylvinsyra. V Dihydropinabietinsyra. VI Reten.

Såsom ett resultat av allmännare bärvidd må till sist antecknas, att den av mig i tidigare arbeten påvisade stora analogin mellan terpengruppen och konifer-hartssyrorna, vilka förhålla sig såsom visserligen högmolekylära, alicykliska föreningar, genom föreliggande undersökning åter blivit verifierad.

Helsingfors den 1 juli 1929.

Krutbruk i Finland.

Av *K. E. Palmén*.

Liksom i Sverige torde krutmakare med mindre krutkvarnar föregått krutbruken även i Finland. Av krutkvarnar nämnas tvenne hörande till Wiborgs slott, den ena invid Yxpää, från år 1581, den andra från 1630-talet i Säniö. År 1650 nämnes om ett krutbruk invid Wiborg, som antages varit anlagt i samband med redan tidigare förefintliga salpetersjuderier mitt emot slottet vid Siikaniemi. Även ett gevärsfaktori omtalas förefinnas därstädes allt för landsdelens försvar mot öster.

I St. Märten 4 mil från Åbo anlade den förmögna Åbo handlanden Jakob Wolle, som tidigare innehaft på arrende alla Finlands 11 salpetersjuderier, på Per Brahes inrådan ett krutbruk. Enligt kontraktet med Kronan av år 1644 förband han sig att årligen, till en början under 5 års tid leverera till Kronan 400 centner (= 17 ton) krut »lika gott och ofördervat kärnkut» som det från Åkers bruk i Sverige. Råvaran, undantagandes importerad svavel, utgjordes av inhemskt kol och salpeter.

Då salpetersjuderiernas produktion på allt sätt uppdrevs under 1600 talet och följ. århundrade är det antagligt att även kruttill-

verknigen isynnerhet under krigiska tider fortgick. Antagligt är dock att salpeter från Finland tidtals överfördes till svenska krutbruk. Sedan salpeterregalet upphört 1801 exporterades varan fortfarande till Sverige. År 1811 började regeringen i Finland uppgöra planer på inrättande av ett eget krutbruk för salpeters användande. Tanken realiserades dock först då brukspatron G. A. Wasastjerna med räntefritt statslån 1825 anlade ett krutbruk på sitt egande Östermyra för tillgodogörande av österbottnisk salpeter. Från och med 1829, då kruttillverknigen vidtog, levererades under 6 år i medeltal 1000 centner (= 42 ½ ton) årligen till Kronan, som sålde huvuddelen kanonkrutet till ryska marinen. Tillverkningsmängden torde sedermera växlat beroende av salpeter tillgången men var ännu på 1870-talet t. o. m. över nämnda belopp, då en annan krutfabrik vid Turpa i Wekkelaks begynte anläggas av ett härför bildat bolag. Fabriken, som kom i gång i början av 1877 hade en årstillverknigen av 125—150 ton. Tillverknigen vid vardera bruken utgjordes huvudsakligen av kanonkrut, som exporterades till Ryssland, men även av sprängkrut och jaktkrut ävensom liserat och oliserat pistol- och gevärskrut. Även salpeter importerades numera från utlandet.

Turpa Krutbruk förstördes den 19 maj 1890 av en explosion mitt på dagen, som begynte i krutkvarnhuset och hastigt spridde sig till alla övriga fabriksbyggnader utan att något människoliv dock föspilldes. Fabriken uppbyggdes icke vidare.

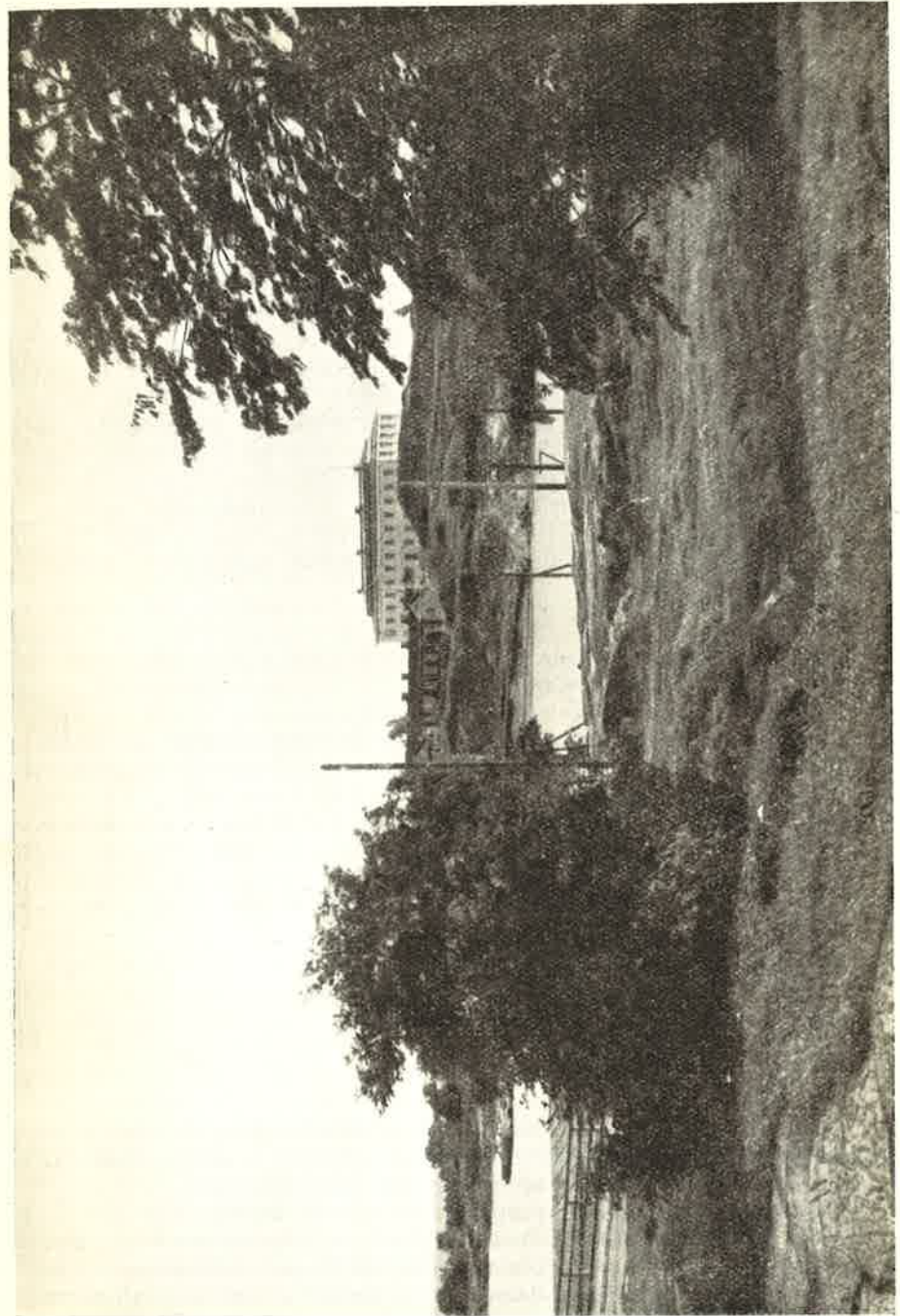
Östermyra, som efter Turpas tillkomst minskat sin tillverknigen, såldes jämte godset och järnbruket med samma namn på konkursauktion i december 1890 och har sedermera drivits endast som ett betydande jordbruk.

Sedan 1890 har icke tillverkats krut i Finland förrän statsverket numera i närheten av Jyväskylä anlagt en egen krutfabrik.

Däremot har en dynamitfabrik ända från 1893 drivits i Täcktom invid Hangö.

Statens krutfabrik å Vihtavuori (Ahlbacka i tiden tillhörande Wadenstjerna) på Kuhakoski boställes mark i Laukkas planlades under åren 1918—23 och uppfördes 1923—25. Från 1 juni 23 fungerade ing. G. Hæckzell som krutfabrikens verkst. dir. Tidigt på hösten 1925 var den egentliga krutavdelningen med dess talrika byggnader färdig och en del maskiner från Köhln-Rottwerweil bolaget avprovade. Även nitrocellulosa avdelningen var färdig. Den egentliga krutavdelningen igångsattes i mars 1926. Även eterfabriken blev samtidigt färdig och fungerade oklanderligt. Även en salpetersyre-fabrik avsedd för krigstid, emedan salpeter köpes billigare från utlandet under fredstid, är uppförd. Kostnaden för hela komplexen 35 millioner, arb. antal 60. Fabriken invigdes den 9 okt. 1926.

Tiiteen ja teknikan kuvasarja: Kuva N:o 1.



Puolustuslaitoksen äskettäin valmistunut koelaitos Hangon saarella.

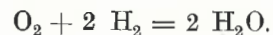
Liekin tutkimus.

Professori F. Haber on Verein Deutscher Chemiker'in istunnossa ilmoittanut kiintoisan tiedonannon Bunsenliekissä tapahtuvista kemiallisista ilmiöistä. Jo aikaisemmin on onnistuttu toteamaan, että Bunsenliekki antaa 3 erilaista spektriä, joissa on viivoja paitsi näkyvällä aaltoalueella, myös ultravioletissa. Näitä spektrejä on nimetty vesihöyry-, hiilivety- ja Swansäteiksi, voimatta kuitenkaan lähemmin johtaa niiden alkuperää. Nyt on Haberin sentään onnistunut näyttää näiden säteiden riippuvaisuuden kahden atomin välisestä sidoksesta. Niinmuodoin vastaavat nuo kolme mainittua spektriä happivety- eli hydroksyli, O—H, hiili-vety-, C—H, ja hiili-hiilidoksia, C—C. Täten on tullut mahdolliseksi näyttää luonteenomaisten spektrien avulla mainitunlaisten intermediäärysten välituloksien olemassaolo. Lähempi kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen tutkimus on osoittanut veden hajaantuvan vedyksi ja hydroksyliksi, eikä, kuten aikaisemmin on aina oletettu termisessä hajaantumisessa tapahtuvan, molekylaariseksi hapeksi ja molekylaariseksi vedyksi.

Monimutkaisten teoreettisten tarkastelujen kautta on Haber voinut osoittaa vedyn palamisen Bunsenliekissä tapahtuvan seuraavien kaavojen mukaan:

- 1) $O_2 + H_2 = 2 OH$
- 2) $OH + H_2 = H_2 O + H$
- 3) $H + O_2 + H = 2 OH$

Ensimmäinen näistä prosesseista vaatii aktivoimislämmön ja tapahtuu ainoastaan korkeammassa lämpötiloissa. Reaktio 2) samoin kuin 3) menevät ilman aktivoimislämpöä. Meillä on siis ketju reaktioita, jotka päättyvät vetyatomin ja hydroksylin yhtymiseen muodostaen vettä. Kuitenkin voidaan näyttää olevan myös sekundäärisiä reaktioita, mutta ylläolevat ovat tärkeimmät niistä, jotka esiintyvät vedyn hapettumisessa vedeksi, mitä ennen mekanismin selvittämistä esitettiin kaavalla:



Brotex-kasvi.

Muutamia kuukausia sitten muodostettiin Englannissa yhtiö Brotex Cellulose Fibres Ltd miljoonan punnan osakepääomalla L. Bowning'in patentin ja viljelyskokeiden käyttämiseksi.

Browning on onnistunut viljelemään erästä kasvia, jota hän nimittää Brotex-kasviksi, Lounais-Englannissa. Se kasvaa 8—12 kuukauden ajalla 2—3 m korkeaksi ja 25 sm ympärysmittaiseksi. Kun se istutetaan keväällä, saadaan vuoden kuluessa 3 erilaista tuotetta: jute-tyyppistä tekstiilikuitua, selluloosaa paperiteollisuutta varten

sekä siemeniä, jotka soveltuvat hyvin eläinravinnoksi. Tynnyrialalla voidaan kasvattaa 175 kasvia, mutta jos otetaan talteen ainoastaan kuitu, mikä voi tapahtua jo ensimmäisenä vuonna, lisätään lukumäärä 1,000:een hehtaarilla.

Että Brotex-kasvin viljelykselle annetaan suuri merkitys, ilmenee ei ainoastaan huomattavasta osakepääomasta, vaan etenkin siitä, että asiasta kiinnostuneiden joukossa voidaan huomata entinen ministeri Sir Robert Horne, Lord Selborne, Sir Georg Courthope y. m. Tätä Brotex-kuitua ei pidä sekottaa erääseen toiseen uuteen tekstiilikuituun, keinotekoiseen puuvillaan eli artificial cotton'iin

Vaikka tiedot tästä uudesta kuidusta ovat vaihtelevia, on kuitenkin eräässä English Artificial Cotton Production and Marketing Corp. Ltd'in lentolehtisessä ilmoitettu, että kuidulla on vahvempi kiilto kuin puuvillalla, vaikka ei niin vahva kuin kapokilla. Kuitupituus on $1 \frac{1}{4}$ — $1 \frac{1}{2}$ tuumaa. Kuidun halkaisija on n. 13.5 mikromillimetriä ja sen rakenne on lähinnä pellavan kaltainen. Kuidun päät muistuttavat kuitenkin enemmän ramiekuitua. Aineen lujouden ilmoitetaan olevan 60—80 % suuremman kuin puuvillan. Viljelykokeita on tehty paitsi Englannissa, Meksikossa, Tanskassa, Portugalissa ja Kanadassa. Viljelykokeissa koefarmeilla Sussexissa on kasvi saavuttanut 60 tuuman korkeuden ja antanut 400 kg tuloksen tehdaskelpoista kuitua tynnyrialalta. Muuten ovat tiedonannot niin vaihtelevia, että on vaikea käsittää sen todella voivan syöstä valtaistuimelta King Cotton'in. Kemiallisesti suhtautuu uusi kuitu seuraavalla tavalla:

Paisuus kuten pellavakuitu käsiteltäessä kuproxamliuksella.

Sinkkikloridi-kaliumjodidi värjää kuidun punaisesta violettiin. Ruteeniumkloridi antaa punaisen värin.

La Maison de la Chimie.

Kun Ranska kutsui koko sivistyneen maailman juhlallisesti viettämään Marcellin Berthelot'n syntymän satavuotispäivää, tehtiin samanaikaisesti vetoomus kemiallisen tutkimuslaitoksen »La Maison de la Chimie»'n kannattamisesta. Tämä vetoomus ei kaikkunutkaan kuuroille korville. Ranskasta ja sen siirtomaista saatiin kokoon varoja runsaasti 13,250,000 frangia sekä 11,250,000 frangia ulkomailta. Tasavallan hallitus päätti tukea uutta laitosta, jonka tuli saada kansainvälinen luonne, varaamalla sille tontin. Tontiksi määrättiin eräs kortteli Jena-torin varrella ja peruskivi kemian tulevalle tyysijalle laskettiin tänne, mutta useista syistä koettivat asianomaiset hakea sopivampaa paikkaa. Ehdotettiin Hotel Martignon'ia rue de Varenne'n varrella, osaa Observatoire-puutarhasta Aragoboulevardin varrella, Collège Saint-Barbe'a 5:nnessä kaupunginosassa sekä erästä Champs-Elysée'n rakentamatonta kulmausta avenue Friedland'in

varrella ja nämä tarkastettiin kukin vuoroonsa. Lopuksi päästiin yksimielisyyteen Hotel de Rochefoucauld d'Estissac'ista, jonka asemaa rue Saint Dominique 28:ssa sekä aivan vastapäätä ulkoministeriötä rue de l'Université'n varrella on sanottava vähintään ylhäiseksi. La Maison de la Chimie tulee täyttämään suurimman osan tuosta Ludvig 16:n tyyliin rakennetusta herttuallisesta palatsista, mutta pienempi osa luovutetaan Foyer Universitaire International'ille. Kemiaallinen tiede ja tieteen ulkomaalaiset vieraat vedetään niinmuodin aivan lähelle Quai d'Orsay'ta.

Onko tämä lopullinen valinta kunnianosoitus kemisti-ulkoministeri Berthelot'ille vaiko uhri tieteen altarille, jääköön ratkaisematta.

Typpilastoa.

Kirj. J. Palmén.

Synteettisen typen valmistus, joka typen suuren tehottomuuden johdosta vielä viime vuosisadan lopulla näytti ratkaisemattomalta probleemilta, on nyttemmin kehittynyt maailmanteollisuudeksi ja suurten kemiallisten trustien erikoiseksi lempilapiseksi. Synteettiset tuotteet ovat usein syrjäyttäneet luonnosta saadut, mutta on myöskin tapauksia, jolloin viimeainitut ovat puolustaneet paikkaansa. Niinpä esim. synteettinen kautsu ei ole voinut häiritä plantaasikautsun yksinvaltaa markkinoilla.

On tarpeetonta kysyä, onko typpiteollisuudella tulevaisuutta. Tilastollisista numeroista voidaan eittämättä huomata uuden teollisuuden voimakkuus ja osoittavat nämä numerot sitäpaitsi, että amoniakki-synteesi on ainoa autuaaksi tekevä.

Allaolevasta taulukosta selviävät Chile-salpietarin, sivutuote-amoniakin ja synteettisen typen tuotantomäärät short-tonneissa (907 kg) vuosina 1924—25, 1925—26, 1926—27.

	1924/25	1925/26	1926/27
Chilesalpietaria	421,000	355,000	298,000
Sivutuote-amoniakkia	302,000	330,000	341,000
Synteettistä tyyppiä	495,000	641,000	807,000
Yhteensä	1,218,000	1,326,000	1,446,000

Taulukosta ilmenee että Chilesalpietarin tuotanto laskee, sivutuote-amoniakki pysyy paikallaan sekä että synteettinen tyyppi lisääntyy progressiivisesti.

Koska Chilestä saatu salpietari, sitten kun sikäläiset varastot löydettiin v. 1830, puolen vuosisadan aikana on ollut melkein ainoa — ja joka tapauksessa maailman sotaan saakka — sidotun typen pää-

lähde, kiinnostaa meitä sen laskeva osuus sidotun typen kokonais-tuotannossa.

1903	69	%
1913	54	»
1924/25	34.5	»
1925/26	27	»
1926/27	20.5	»

Uusimpien tietojen mukaan ovat sekä Chile-salpietarin tuotanto että kulutus suuremmat 1927—28 kuin 1926—27, mikä viimeainittu vuosi edustaa voimakasta minimiä. Viimeisenä tiedoituskautena, josta numerot on julkaistu on Chile-salpietarin osuus kokonais-tuotannosta noussut 23 ½ %. Tästä tilapäisestä noususta riippumatta, joka varmasti on seuraus parannettujen menetelmien käytön-töönottamisesta amerikalaisen käsissä olevilla pääomarikkailla offisiinioilla, synteettinen tyyppi on sivuuttanut Chile-salpietarin, jolla pian on edessään viimeinen taistelunsa kilpailussa typen synteettisen vety-yhdistyksen kanssa. Jos Chile-salpietarin vientimaksu 12.30 dollaria Engl. tonnilta poistetaan, mikä on Chilen elinehto, keskää tämä tavara vielä muutamia hinnanalennuksia.

Se amoniakki, mikä saadaan sivutuotteena kaasu- ja koksilaitok-sissa, voidaan ottaa talteen niin vähin kustannuksin, että synteettinen tuote tuskin voi uhata sen paikkaa. Koska synteettisen typen tuotanto kasvaa suhteellisesti nopeammin, tulee sivutuote-amoniakin prosentiosuus maailman tuotannossa laskemaan.

Niinä tiedoitusvuosina, jotka päättyvät kesäkuun 30 päivänä 1926 ja 1927 valmistettiin 641 ja 807 tuhatta tonnia tyyppiä eli 50 % koko synteettisestä tyypituotannosta. Missä määrin eri menetelmät osallistuvat yhteenlaskettuun määrään, selviää seuraavasta taulukosta:

Synteettisen typen tuotanto 1926/1927 (short tonneissa).

	1925/26	%	1926/27	%
Valokaarimenetelmä	41,000	6	39,000	5
Kalkkityppiä	185,000	29	175,000	22
Amoniakkia	415,000	64	593,000	73
Yhteensä	641,000	100	807,000	100

Verratessa näitä 2 vuotta toisiinsa ilmenee ettei ainoastaan valo-kaari-menetelmän käyttö vähene, vaan että kalkkitypen on pakko antaa sijaa amoniakki-synteesille.

Enemmän kuin yllämainitut numerot, puhuvat kuitenkin ne tosi-seikat, että Norsk Hydro ottaa käytäntöön amoniakki-menetelmän sekä että Saksan kalkkityppi-intressentit rakentavat amoniakki-tehtaita Fauser'in järjestelmän mukaan.

Maailman kaikkien amoniakki-tehtaiden maksimituotantokyky

oli vuoden 1928 keskivaiheilla 720,000 tonnia, mutta koska tämä tuotantokyky sen jälkeen on lisääntynyt 225,000 tonnilla, on kuluvana vuonna miljoonan tonnia tyypeä tuottava amoniakkituotanto varma.

Synteettistä tyypeä valmistavien tehtaitten lukumäärä ei vielä ole noussut sataan ja näistä valmistaa 2 saksalaista, Merseburg ja Oppau, 500,000 tonnia eli enemmän kuin puolet maailman tuotannosta. Allaolevasta taulukosta selviää, minkä menetelmän mukaan eri tehtaat työskentelevät ja niiden tuotantokyky. Tehtaita ei mainita toiminimen mukaan, vaan on käytetty paikkakunnan nimeä.

Synteettistä tyypeä valmistavat tehtaat.

	Vuotuinen tuotantokyky (tonneissa)	V. 1927 tuotanto (tonneissa)
Valokaari-menetelmä		
Norja: Rjukan	31,000	38,000
Notodden	8,000	
Saksa, Rhina	4,500	—
Ranska, La Roche de Rame	250	250
Itävalta, Patsch	1,000	1,000
Yhteensä	44,750	39,250
Kalkkityppi-menetelmä		
Saksa: Piesteritz	35,000	30,000
Trostberg	35,000	35,000
Waldshut	12,000	8,000
Ranska: Bellegarde	5,000	3,250
Lannemezan	15,000	10,500
Marignac	6,000	2,500
Brignoud	6,000	3,000
Modane	4,000	1,000
Italia: Terni	10,000	5,500
Domodossola	3,500	1,000
Ascoli Piceno	2,500	1,000
San Marcel	1,000	500
Sveitsi, Martigny	2,500	2,500
Japani: Osaka	20,000	5,000
Hokkaido		
Fuchan		
Mandschuria		
Yhdysvallat, Muscle Shoals, Ala.	40,000	—
Kanada, Niagara Falls	25,000	25,000
Jugoslavia: Sebenico	7,000	7,000
Almissa	7,000	
Puola, Chorzow	30,000	17,000
Tšekkoslovakia, Karlsbad	6,000	4,000
Norja, Odda	15,000	4,500
Rumania, Ungar-Altenburg	5,000	3,000
Ruotsi: Ljungå	3,000	2,500
Alby	3,000	2,500
Yhteensä	315,500	174,250

	Vuotuinen tuotantokyky (tonneissa)	Tuotantokyvyn lisäys v. 1927 jälkeen
Amoniakki-menetelmä		
Vetyä vesikaasusta		
Saksa: Oppau	125,000	—
Merseburg	375,000	—
Englanti, Billingham	20,500	52,000
Ranska: Montereau	1,500	—
Toulouse	—	57,000
Belgia, Willebroek	—	10,000
Yhdysvallat: Syracuse, N. Y.	7,750	—
Hopewell, Va.	—	35,000
Charleston, W. Va.	6,350	—
Japani, Hiroshima	3,000	—
Venäjä, Nischni-Novgorod	—	7,560
Yhteensä	539,100	161,560
Elektrolyyttistä vetyä		
Ranska, Soulom	15,120	—
Italia: Terni	1,545	—
Nera Montoro	9,765	—
Dalmazia	—	15,000
Novara	5,750	—
Merano	37,800	—
Mas	1,000	—
Espanja, Sabinandigo	4,725	—
Sveitsi, Vieve	2,200	5,000
Ruotsi, Ljunga	—	2,500
Japani: Nobioaka	19,500	—
Minamata	18,900	12,600
Yhdysvallat, Seattle, Wash.	865	—
Yhteensä	117,170	35,100
Koksiuui-vetyä		
Ranska: Bethune	6,000	12,000
St. Etienne	540	3,260
Decazeville	3,000	—
Henin Lietard	4,725	—
Pont a Vendin	7,000	—
Henin Lietard	4,725	—
Anzin	7,000	—
Carling	—	4,725
Firminy	4,725	—
Marles	—	7,500
Waziers	—	4,350
Italia, Vado	—	3,000
Belgia: Ougrée	4,500	—
Ostende	7,500	—
Selzaete	—	7,500
Siirto	49,715	32,335

	Tuotantokyvyn lisäys v. 1927 jälkeen	Vuotuinen tuotantokkyky (tonneissa)
Siirto	49,715	32,335
Espanja, Felguera.....	3,150	—
Puola, Knurow	—	3,000
Tšekkoslovakia, Ignatz	—	4,500
Yhteensä	52,865	49,835
Sivutuote-vetyä		
Saksa, Piesteritz	—	2,500
Ranska, St. Auben	730	3,150
Englanti, Widnes	—	3,150
Italia, Bussi	1,500	—
Espanja, Flix.....	700	—
Yhdysvallat: Syracuse, N. Y.....	3,800	—
Niagara Falls, N. Y.	2,000	—
— N. Y.	2,880	—
— N. Y.	865	865
Pittsburg, Calif.	300	—
Yhteensä	12,775	9,665
Loppusumma	721,910	256,160

Viime vuonna pidetyssä typpikongressissa esitti F. C. O. Speyer seuraavan yhdistelmän todennäköisestä maailmantuotannosta lähitulevina vuosina.

Todennäköinen maailmantuotanto.

(metr. tonneissa)

Vuosi	1927/28	1928/29	1929/30	1930/31
Synteettisten tyyppiä....	925,000	1,305,000	1,513,000	1,539,000
Sivutuote	367,000	397,000	419,000	438,000
Chilesolpietaria	335,000	335,000	335,000	335,000
Yhteensä	1,627,000	2,037,000	2,267,000	2,312,000

Asiantuntijat ovat erimieltä siitä, onko nykyinen laajentuminen tällä alalla liian nopea ja viekö se liikatuotantoon. Tämä tulee kuitenkin olemaan ainoastaan tilapäistä, koska sotatyyppiä lukuunottamatta, maa tarvitsee lannoitusaineita ja koska ihmisten lukumäärä, joka vuodesta 1800 on enemmän kuin kaksinkertaistunut, 800 miljoonasta 1730 miljoonaan, yhä edelleen lisääntyy samassa suhteessa.

Maalajien, tervan, hartsiens, rasvojen, eteeristen öljyjen, väriaineiden sekä kemiallisten alkuaineiden ja kemikaaliloiden tuonti ensimmäisellä vuosipuoliskolla 1928 ja 1929.

Import av jordarter, tjära, harts, fetter, eteriska oljor, färgämnen samt kemiska grundämnen och kemikalier under första halvåret 1928 och 1929.

Tullimäärät vastaavat yleisiä, eikä sopimusmääriä. Jos samaan tilastolliseen kohtaan kuuluvia tavaroita tullaan kahden tai useamman tullitariffikohdan mukaan erilaisin tullimäärin, tai jos tullimäärää jostain muusta syystä ei ole voitu määrätä, on tullimäärän sijalla tähti *).

Tavaraotsikot ovat tässä käytännöllisistä syistä lyhennetyt.

Tullsatserna avse de allmänna tullarna, icke fördragstullarna. Förtullas till en och samma statistiska position hörande varor enligt två eller flere tulltariffpositioner med olika tullsatsar eller om tullsatsen av annan anledning icke kunnat bestämmas, har i st. f. tullsatsen utsatts med en stjärna *).

Varurubrikerna ha här av praktiska skäl förkortats.

Tavara-laji Varuslag	Määrä (tuhansissa kg) Kvantitet (i tusen kg)		Cif-arvo per kg Smk.	Tullimäärä Smk.
	1928 Tammik.— Kesäk. Jan—Juni	1929 Tammik.— Kesäk. Jan—Juni		
			Cifvärde per kg Fmk	Tullsats Fmk
Asbestia, asbestijauhetta ja kiillettä	45	179	2: 50	vapaat fria
Asbest, asbestmjöl och glimmer	50	67	1: 10	»
Fluorisälpää, bauksiittia ja kryoliittia	345	328	—: 95	vapaa fri
Flusspat, bauxit och kryolit	2,851	1,270	—: 26	vapaat fria
Piimultaa	4,404	3,590	—: 12	»
Kiselgur	694	2	1: 90	1) —: 45
Kvartsia ja kvartsihiekkää	4	2	2: 30	1) —: 30
Kvarts och kvartssand	5,502	2,809	—: 15	vapaa fri
Kalkkikiveä ja kalkkisälpää	7,261	6,359	—: 37	»
Kalksten och kalkspat	367	450	1: 50	vapaat fria
Sammuttamatonta kalkkia	20	89	—: 70	vapaa fri
Osläckt kalk				
Sammuttettua kalkkia				
Släckt kalk				
Kipsikiveä				
Gipssten				
Kipsiä, poltettua tai jauhattua				
Gips, bränd eller malen				
Magnesiittia ja viteriittia				
Magnesit och witherit				
Maasälpää				
Fältspat				

1) Tulli per 100 kg. Tull per 100 kg.

Tavaralaji Varuslag	Määrä (tuhansissa kg) Kvantitet (i tusen kg)		Cif-arvo per kg Smk, Cifvärde per kg Fmk	Tullimäärä Smk. Tullisats Fmk
	1928	1929		
	Tammik.- Kesäk. Jan.-Juni	Tammik.- Kesäk. Jan.-Juni		
Raskassälpää	238	225	—: 95	vapaa fri
Tungspat				
Ruunikiveä	13	28	2: 75	•
Brunsten				
Kaoliinia	4,070	2,182	—: 54	•
Kaolin				
Muuta tulenkestävää savea	1,686	1,627	—: 37	•
Annan eldfast lera				
Muunlaista savea	660	379	—: 57	•
Annan lera				
Shamotti- ja muuta savilaastia	138	134	1: 30	vapaa fritt
Chamott- och annat murbruk				
Hiekkaa	1,563	625	—: 23	vapaa fri
Sand				
Kuonaa ja muita kivennäisjätteitä, rautaoksidihydraattia ja tuhkaa	361	266	—: 29	vapaat fria
Slagg och annat mineraliskt avfall, järnoxidhydrat och aska				
Petsikiillettä	4	1	7: —	vapaa fri
Spetsglans				
Rautamalmeja	5	—	1: 62	•
Järnmalm				
Muunlaisia malmeja	—	10	1: 70	•
Annan malm				
Talkkia	186	140	—: 72	•
Talk				
Graniittia	2	—	—: 65	•
Granit				
Marmor	48	53	—: 73	•
Marmor				
Alabasteria ja muita hienompia kivilajeja	—	—	—	vapaat fria
Alabaster och andra finare stenarter.				
Sementtiä	20,120	9,388	—: 45	1) 3: —
Cement				
Eristysmassaa	187	113	2: —	1) —: 80
Isoleringsmassa				
Hohkakiveä	45	33	2: 80	*)
Pimsten				
Grafiittia	45	37	3: 40	*)
Grafit				
Smirkeliä	125	84	2: 10	*)
Smärgel				
Trippeliä ja muita kivennäisiä puhdistus- ja hiomaaineita	21	10	2: 10	*)
Trippel o. a. mineraliska puts- och slipmedel.				

4) Tulli per 100 kg. Tull per 100 kg.

Tavaralaji Varuslag	Määrä (tuhansissa kg) Kvantitet (i tusen kg)		Cif-arvo per kg Smk, Cifvärde per kg Fmk	Tullimäärä Smk. Tullisats Fmk
	1928	1929		
	Tammik.- Kesäk. Jan.-Juni	Tammik.- Kesäk. Jan.-Juni		
Pajakivihilliä	2,683	2,015	—: 23	vapaa fritt
Smideskol				
Muunlaisia kivihilliä	314,574	253,147	—: 18	•
Andra stenkol				
Antrasiittihilliä	—	559	—: 38	•
Antracitkol				
Koksia	8,609	27,919	—: 27	vapaa fri
Ruskohiiliä, hiilibrikettejä, retortihilliä sekä polttoaineita, erikseen mainitsemattomia	2	1	4: 30	•
Brunkol, kolbriketter, retortkol samt brännmaterialer, ej särskilt nämnda				
Kiviä ja maalajeja, erikseen mainitsemattomia	739	644	—: 69	vapaat fria
Sten- och jordarter, ej särskilt nämnda				
Asfalttia, myös asfalttikiveä, -kittiä ja -mastiksia	2,496	2,935	1: —	vapaat fria
Asfalt, även asfaltsten, -kitt och -mastix				
Kivihilestä ja muista fossiilihaineista valmistettua tervaa	1,196	955	1: 40	vapaa fri
Stenkolstjära och annan av fossila ämnen framställd tjära				
Kivihilipikeä	771	581	—: 91	vapaa fritt
Stenkolsbeck				
Karbolihappoa, kresolia ja kreosottiöljyä	1,269	105	4: 50	—: 10
Karbolsyra, kresol och kresotolja				
Hartsia (kolofoniumia)	1,088	867	3: 60	vapaa fritt
Harts (kolofonium) ...				
Puusepäntäimä y. m. jähmeitä limalajeja, erikseen mainitsemattomia	198	375	7: 50	—: 50
Snickarlim o. a. fasta limarter, ej särsk. nämnda				
Albumiinia	442	575	8: 30	vapaa fritt
Albumin				
Kaseiinia	198	393	9: —	•
Kasein				
Dekstriiniä, tärkkelysliisteriä ja dekstriini- tai tärkkelyspositoisia viimeistelyaineita	108	103	7: 40	1: 50
Dextrin, stärkelseklister och dextrineller stärkelsehaltiga appreturmedel				
Kautsua y. m., valmistamattomia, muunlaisia	323	341	20: —	vapaat fria
Kautschuk o. dyl., oarbetat				

T a v a r a l a j i V a r u s l a g	Määrä (tuhansissa kg) Kvalitet (i tusen kg)		Cif-arvo per kg Smk. Cifvärde per kg Fmk	Tulli- määrä Smk. Tullsats Fmk
	1928 Tammik.— Kesäk. Jan.—Juni	1929 Tammik.— Kesäk. Jan.—Juni		
	Naftaa ja muita luontaisia kivennäis- öljyjä, raakoja	3,611	3,681	—: 90
Nafta o. a. nativa mineraloljor, raa...				
Petrolia	16,068	10,083	1: 10	vapaa fri
Petroleum				
Petrolibentsiiniä, gasoliinia, ligroiinia ja puhdistusöljyä				
Petroleumbensin, gasoln, ligroin och putsoljor	15,651	24,362	2: 10	1: —
Vaseliinia				
Vaselin	167	200	4: 10	—: 40
Voiteluöljyjä, rasvattomia				
Smörjoljor, icke feta	4,779	3,693	3: 60	—: 30
Voiteluöljyjä, rasva- ja kivennäisöljystä sekoitettuja, joissa kivennäisöljy on pääaineena	74	78	4: —	—: 40
Smörjoljor utgörande en blandning av fet olja och mineralolja, däri mineral- oljan utgör huvudbeständsdelen				
Kone- ja vaunuvoidetta sekä rasvaa tai öljyä sisältäviä voiteluaineita, erik- seen mainitsemattomia	148	79	4: 50	—: 40
Maskin- och vagnssmörja samt smörj- medel, ej särskilt nämnda, i vilka fett eller olja ingår				
Parafiinia	414	247	4: 90	vapaa fritt
Paraffin				
Maavahaa ja serosiiniä	8	11	9: 90	vapaat fria
Jordvax och ceresin				
Hartsiöljyä	3	2	6: 30	—: 30
Hartsojla				
Oliivi- tai puuöljyä	40	28	17: —	*)
Oliv- eller bomolja				
Hamppuöljyä				*)
Hamppolja				
Pellavaöljyä, keittämätöntä	1,889	1,523	6: —	*)
Linolja, okokt				
Öllyvernissaa	168	182	7: 40	1: —
Oljofernissa				
Palmuöljyä	141	232	7: 30	*)
Palmolja				
Palmunsydänöljyä	69	109	7: 70	*)
Palmkärnolja				
Kookosöljyä	2,290	1,597	8: 30	*)
Kokosolja				
Nauris- ja rapsiöljyä	15	13	9: 30	*)
Rov- och rapsolja				

T a v a r a l a j i V a r u s l a g	Määrä (tuhansissa kg) Kvantitet (i tusen kg)		Cif-arvo per kg Smk. Cifvärde per kg Fmk	Tulli- määrä Smk. Tullsats Fmk
	1928 Tammik.— Kesäk. Jan.—Juni	1929 Tammik.— Kesäk. Jan.—Juni		
	Puuvillasiemenöljyä	60	81	7: 70
Bomullsröolja				
Maapähkinäöljyä (arakisöljyä)	510	715	8: 60	*)
Jordnötsolja (arakisolja)				
Sesamöljyä	7	1	11: —	*)
Sesamolja				
Maisiöljyä	—	—	—	*)
Majsolja				
Soijaöljyä	139	136	7: 70	*)
Sojaolja				
Risiniöljyä	19	48	9: —	*)
Ricinolja				
Kasviöljyä, muunlaisia, erikseen mainit- semattomia	654	329	12: —	*)
Vegetabiliska oljor, ej särsk. nämnda				
lhraöljyä (lard-oil)	3	3	13: —	*)
Späckolja (lard-oil)				
Spermaseettiöljyä ja traania	103	203	7: 70	*)
Spermaceti olja och tran				
Rasvaöljyjä, muunlaisia, erikseen mai- nitsemattomia	69	52	8: 80	*)
Feta oljor, andra, ej särskilt nämnda				
Talia, premier jus ja painotalia	443	154	8: 40	—: 50
Talg, premier jus och presstalg				
Spermaseettia	—	1	16: —	*)
Spermaceti				
Degrasia	9	32	4: 20	*)
Degras				
Eläinrasvoja, muunlaisia, erikseen mai- nitsemattomia	246	379	7: 60	*)
Djurfett, annat, ej särskilt nämnt				
Steariinia	110	67	10: —	—: 60
Stearin				
Oleiinia ja muita öljyhappoja, erikseen mainitsemattomia	212	149	7: 90	—: 50
Olein och andra oljesyror, ej särskilt nämnda				
Glyseriniä	48	61	10: —	—: 80
Glycerin				
Hyönteisvahaa (mehiläisvahaa)	6	8	31: —	—: 80
Insektvax (bivax)				
Karnauba-, palmu- y. m. kasvivahaa	9	16	15: —	—: 40
Karnauba-, palm- och annat växtvax				
Montaanivahaa	14	33	5: 70	—: 40
Montanvax				

T a v a r a l a j i V a r u s l a g	Määrä (tuhansissa kg) Kvantitet (i tusen kg)		Cif-arvo per kg Smk.	Tulli- määrä Smk.
	1928	1929		
	Tammik.— Kesäk. Jan.—Juni	Tammik.— Kesäk. Jan.—Juni	Cifvärde per kg Fmk	Tullsats Fmk
Öljylakkavernissaa, asfalttilakkaa ja sa- ponilakkaa	261	275	21: —	2: 75
Oljelackfermissa				
Alkoholivernissaa Alkoholfermissa	6	8	29: —	6: —
Kittiä Kitt	5	5	7: 60	—: 60
Steariini-kynttilöitä Stearinljus	2	1	30: —	1: 50
Muokkaamatonta liitua Oarbetad krita	1,788	1,011	—: 05	vapaa fri
Jauhettua, huuhdottua tai saostettua liitua	1,474	1,017	—: 51	—: 05
Malen, slammad eller fälld krita				
Okraa Ockra	712	820	1: 40	*)
Bolusta Bolus	19	24	1: 90	*)
Punamultaa Rödmylla	1,018	1,250	1: 90	*)
Lyijyvalkoista Blyvitt	512	289	6: 80	—: 40
Sinkkivalkoista Zinkvitt	1,147	1,040	6: 70	—: 40
Litoponi- ja baryyttivalkoista Litopon- och barytvitt	111	142	3: 80	—: 40
Lyijymönjää Blymönja	235	139	6: —	—: 40
Kobolttivärejä Koboltfärger	1	2	10: —	—: 40
Sinoberia Cinnober	7	6	8: 20	—: 40
Ultramariinia Ultramarin	19	14	8: 30	—: 40
Kivennäisvärejä, muunlaisia Mineralfärger, andra	139	318	7: 30	—: 40
Kimröökkiä ja muita samanlaisia mustia värejä	39	44	5: 80	—: 60
Kimrök och andra likartade svarta färger				
Luuhiiltä ja huumustaa Benkol och bensvärta	87	68	4: 30	—: 60
Pronssijauhetta, brokaattipronssia, kiil- lepronssia sekä pronssi- tai värilehtiä Bronspulver, broccatbrons, glimner- brons samt brons- eller färgfolier...	12	12	37: —	3: —

T a v a r a l a j i V a r u s l a g	Määrä (tuhansissa kg) Kvantitet (i tusen kg)		Cif-arvo per kg Smk.	Tulli- määrä Smk.
	1928	1929		
	Tammik.— Kesäk. Jan.—Juni	Tammik.— Kesäk. Jan.—Juni	Cifvärde per kg Fmk	Tullsats Fmk
Väripuita Färgträ	15	3	3: 50	vapaa fritt
Väriutuoksia Färgextrakter	5	2	15: —	vapaat fria
Tervavärejä sekä väriutuoksia, joihin on lisätty liutin- tai peittäusaineita pienemmissä, vähittäiskauppaan aio- tuissa päällystöissä (kotivärijäsvärejä) Tjärfärger samt färgextrakter med till- sats av lösning- eller betningsämnen i mindre för detaljhandeln lämpade förpackningar (hemfärger)	14	10	71: —	2: 50
Tervavärejä muunlaisissa päällystöissä. Tjärfärger samt färgextrakter i andra förpackningar	135	123	84: —	1: 50
Öljyyn sekoitetaan valmistettuja värejä: vähittäiskauppaan aiotuissa, onintään 1 kg:n sisältävissä pakkauksissa...	2	1	31: —	2: —
Färger, beredda med olja, i för detalj- handeln avsedda förpackningar av högst 1 kgs vikt	18	25	12: —	1: 20
Öljyvärejä muunlaisissa pakkauksissa. Färger, beredda med olja, i andra för- packningar				
Alkoholivernissan avulla valmistettuja värejä	1	—	36: —	6: —
Färger, beredda med alkoholfermissa .. Taitelijavärejä, värilaatikkoja, värilaa- tikkoihin tarkoitettuja värejä sekä pastelliliitua	8	9	45: —	4: —
Artistfärger, färglador samt färger, av- sedda för färglador ävensom pastell- krita	51	56	17: —	1: 50
Painomustetta Trycksvärta				
Muunlaisia kirjapaino-, kivipaino- ja ku- paripainovärejä	25	39	25: —	1: 50
Andra bok, sten- eller koppartrycksfärger Voi- ja juustovärejä Smör- och ostfärger	5	2	21: —	*)
Värejä, muunlaisia, erikseen mainitse- mattomia	87	161	5: 40	1: 20
Färger, andra, ej särskilt nämnda	—	—	23: —	1: —
Hiilihappoa Kolsyra				
Muunlaisia kaasuja, tiivistettyjä Andra förtätade gaser	3	6	14: —	1: —

T a v a r a l a j i V a r u s l a g	Määrä (tuhansissa kg) Kvantitet (i tusen kg)		Cif-arvo per kg Smk.	Tulli- määrä Smk.
	1928	1929		
	Tammik. - Kesäk. Jan. - Juni	Tammik. - Kesäk. Jan. - Juni	Cifvärde per kg Fmk	Tullsats Fmk
Rikkiä	13,522	12,967	1:—	vapaa
Svavel				fritt
Fosforia	4	2	24:—	vapaa
Fosfor				fri
Jodia ja bromia	—	—	365:—	vapaat
Jod och brom				fria
Elohopeaa ja elohopealejeerinkejä	1	1	152:—	3:—
Kvikksilver och kvikksilverlegeringar				
Rikkihappoa	130	136	1: 90	—: 20
Svavelsyra				
Suolahappoa	255	710	—: 86	—: 20
Saltsyra				
Fosforihappoa	38	47	3: 40	vapaa
Fosforsyra				fri
Typpihappoa	99	97	4: 10	—: 40
Salpetersyra				
Boorihappoa	10	9	5: 10	—: 40
Borsyra				
Etikkaa ja etikkahappoa tynnyreissä ja	31	41	8: 20	1:—
damejaaneissa				
Ättika och ättiksyra på fat och dame-	1	—	13:—	3:—
janer				
Etikkaa ja etikkahappoa muunlaisissa				
astioissa				
Ättika och ättiksyra på andra kärl				
Oksaalihappoa	25	24	5: 20	—: 80
Oxalsyra				
Muurahaishappoa	7	8	7:—	—: 80
Myrsyra				
Maitohappoa	15	6	18:—	—: 80
Mjölksyra				
Sitruunahappoa	10	12	44:—	1: 50
Citonsyra				
Viinihappoa	22	22	23:—	1: 50
Vinsyra				
Salisylihappoa	—	—	21:—	1: 50
Salicylsyra				
Kaustista soodaa (natriumhydroksidia)	603	282	2: 90	—: 40
Kaustik soda (natriumhydroxid)				
Kaliumhydroksidia	15	23	5: 60	—: 40
Kaliumhydroxid				
Ammoniakkiliuosta	7	5	4:—	—: 40
Ammoniaklösnig				
Magnesiaa, poltettua	8	18	5: 20	—: 10
Magnesia, bränd				
Aluminiumoksidia ja aluminiumhydr-	—	2	3: 70	—: 10
oksidia				
Aluminiumoxid och aluminiumhydroxid				

T a v a r a l a j i V a r u s l a g	Määrä (tuhansissa kg) Kvantitet (i tusen kg)		Cif-arvo per kg Smk.	Tulli- määrä Smk.
	1928	1929		
	Tammik. - Kesäk. Jan. - Juni	Tammik. - Kesäk. Jan. - Juni	Cifvärde per kg Fmk	Tullsats Fmk
Lyijyoksidia	126	78	5: 80	—: 20
Blyoxid				
Lyijysuperoksidia	—	—	—	—: 20
Blysuperoxid				
Vetysuperoksidia	8	8	22:—	—: 50
Vätesuperoxid				
Keittosuolaa (natriumkloridia)	29,679	25,053	—: 27	vapaa
Koksalt (natriumklorid)				fritt
Kaliumkloridia	600	696	1: 30	»
Kaliumklorid				
Salmiakkaa (ammoniumkloridia)	9	14	5: 80	—: 20
Salmiak (ammoniumklorid)				
Kalsiumkloridia	137	19	2: 10	—: 20
Kalciumklorid				
Bariumkloridia	30	6	2: 20	—: 20
Bariumklorid				
Magnesiumkloridia	330	341	1: 10	—: 20
Magnesiumklorid				
Natrium- ja kaliumbromidia, kalium-	6	6	74:—	1: 50
jodidia sekä muita bromi- ja jodivety-				
hapon suoloja				
Natrium- o. kaliumbromid, kaliumjodid	166	97	1: 70	—: 15
samt andra salter av brom- och jod-				
vätesyra				
Kloorikalkkia	2,201	2,824	1: 10	vapaa
Klorkalk				fri
Kaliumkloraatia	66	16	4: 30	»
Kaliumklorat				
Natriumkloraatia	2	2	6: 40	»
Natriumklorat				
Natriumsulfidia, kaliumsulfidia ja rik-	166	97	1: 70	—: 15
kimaksaa				
Natriumsulfid, kaliumsulfid och svavel-				
lever				
Glaubersuolaa (natriumsulfaattia)	8,339	8,690	—: 50	vapaa
Glaubersalt (natriumsulfat)				fritt
Kaliumsulfaattia	—	—	—	»
Kaliumsulfat				
Natriumbisulfaattia	24	25	—: 90	»
Natriumbisulfat				
Kaliumbisulfaattia	—	—	—	»
Kaliumbisulfat				
Alunaa	64	60	1: 50	»
Alun				
Kromialunaa ja kromisulfaattia	14	25	5: 40	vapaat
Kromalun och kromsulfat				fria
Aluminiumsulfaattia	2,084	1,978	—: 96	vapaa
Aluminiumsulfat				fritt

T a v a r a l a j i V a r u s l a g	Määrä (tuhansissa kg) Kvantitet (i tusen kg)		Cif-arvo per kg Smk. Cifvärde per kg Fmk	Tulli- määrä Smk. Tullsats Fmk
	1928 Tammik.— Kesäk. Jan.—Juni	1929 Tammik.— Kesäk. Jan.—Juni		
	Magnesiumsulfaattia	69	63	—: 61
Magnesiumsulfat	213	206	—: 66	vapaa fri
Rautavihtrillii	14	21	5: 10	•
Järnvitriol	—	—	—	•
Kuparivihtrillii	—	—	—	•
Kopparvitriol	14	21	4: 10	—: 30
Sinkkivihtrillii	—	—	—	•
Zinkvitriol	14	21	4: 10	—: 30
Kalisalpietaria	14	21	4: 10	—: 30
Kalisalpeter	50	178	4: 30	—: 30
Ammoniumnitraattia	50	178	4: 30	—: 30
Ammoniumnitrat	400	308	1: 50	—: 15
Vesilasias (natrium- ja kaliumsilikaattia)	400	308	1: 50	—: 15
Vattonglas (natrium- eller kaliumsilikat)	22	26	9: 20	vapaat fria
Kaliumkromaattia ja -bikromaattia	22	26	9: 20	vapaat fria
Kaliumkromat och -bikromat	13	1	6: 40	•
Natriumkromaattia ja -bikromaattia	13	1	6: 40	•
Natriumkromat och -bikromat	182	110	1: 80	vapaa fri
Kidemäistä soodaa	182	110	1: 80	vapaa fri
Kristalliserad soda	2,522	2,053	1: 30	•
Kalsinoitua oodaa	2,522	2,053	1: 30	•
Kalcinerad soda	96	201	1: 70	vapaa fritt
Natriumbikarbonaattia	96	201	1: 70	vapaa fritt
Natriumbikarbonat	141	117	3: 80	vapaa fri
Potaska (kaliumkarbonaattia)	141	117	3: 80	vapaa fri
Pottaska (kaliumkarbonat)	14	12	4: 70	vapaa fritt
Hirvensarvisuolaa (ammoniumkarbonaattia)	14	12	4: 70	vapaa fritt
Hjorthornssalt (ammoniumkarbonat)	14	13	4: 30	•
Magnesiumkarbonaattia	14	13	4: 30	•
Magnesiumkarbonat	44	51	2: 90	—: 50
Booraksia	44	51	2: 90	—: 50
Borax	39	38	4: 20	—: 15
Ammonium-, kalium- ja natriumfosfaattia	39	38	4: 20	—: 15
Ammonium-, kalium- och natriumfosfat	1	1	19: —	2: —
Seignettisuolaa, oksennusviinikiveä ja muita erikseen mainitsemattomia tartraatteja	1	1	19: —	2: —
Seignettesalt, kräkvinsten, och andra ej särsk. nämnda tartrater	11	13	36: —	2: —
Sitruuna- ja salisyylihapon suoloja sekä aspirinia ja muita salisyylihapon yhdistyksiä	11	13	36: —	2: —
Citronsyre- och salicylsyresalter samt aspirin o. a. salicylsyreföreningar				

T a v a r a l a j i V a r u s l a g	Määrä (tuhansissa kg) Kvantitet (i tusen kg)		Cif-arvo per kg Smk. Cifvärde per kg Fmk	Tulli- määrä Smk. Tullsats Fmk
	1928 Tammik.— Kesäk. Jan.—Juni	1929 Tammik.— Kesäk. Jan.—Juni		
	Sakariinia, dulsiinia ja muita koinotokoisia voimakkaita imellyttämismisteita	3	2	99: —
Sackarin, dulcin och andra konstgjorda kraftiga sötningsmedel	3	2	99: —	50: —
Viinikiveä	3	3	20: —	—: 50
Vinsten	3	3	20: —	—: 50
Ammonium-, kalium- ja natriumoksa- laatteja	—	—	—	—: 50
Ammonium-, kalium- och natriumoxa- later	—	—	—	—: 50
Kalium- ja natriumsyanidia	4	3	17: —	—: 80
Kalium- och natriumcyanid	4	3	17: —	—: 80
Verisuolaa	2	3	13: —	—: 80
Blodlutsalt	2	3	13: —	—: 80
Kalsiumasetaatia, raakaa	—	—	—	—: 10
Kalciumacetat, rå	—	—	—	—: 10
Muunlaisia etikkahapon suoloja	13	15	7: 50	—: 80
Andra ättiksyrae salter	13	15	7: 50	—: 80
Kalsiumkarbidia	203	87	2: 90	—: 30
Kalsiumkarbid	203	87	2: 90	—: 30
Karborundumia (siliciumkarbidia) ja muita karbidoja, erikseen mainitsemattomia	8	42	7: 10	—: 30
Karborundum (siliciumkarbid) o. a. kar- bider, ej särsk. nämnda	8	42	7: 10	—: 30
Kulta-, hopea-, elohopea- ja platina- yhdistyksiä	1	1	283: —	4: —
Guld-, silver-, kvicksilver- och platina- föreningar	1	1	283: —	4: —
Metalloideja, happoja, suoloja muita alkuaineiden yhdistyksiä, erikseen mainitsemattomia	191	193	13: —	—: 80
Metalloider, syror, salter och andra föreningar av grundämnen, ej sär- skilt nämnda	191	193	13: —	—: 80
Formaliinia vesiliuoksena	11	22	7: 10	1: —
Formalin i vattenlösning	11	22	7: 10	1: —
Formaliinia jähmeänä	1	3	33: —	1: 50
Formalin i fast form	1	3	33: —	1: 50
Kollodiumia	2	3	16: —	3: —
Kollodium	2	3	16: —	3: —
Juoksutinta, nestemäisenä, jauheena tai tabletteina	12	14	13: —	1: —
Ostlöpe, flytande eller i form av pulver eller tabletter	12	14	13: —	1: —

T a v a r a l a j i V a r u s l a g	Määrä (tuhansissa kg) Kvantitet (i tusen kg)		Cif-arvo per kg Smk.	Tulli- määrä Smk.
	1928	1929		
	Tammik. - Kesäk. Jan. - Juni	Tammik. - Kesäk. Jan. - Juni	Cifvärde per kg Fmk	Tullatts Fmk
Kemiallisia preparaatteja (sooksia), rohdoksia ja valmiita lääkkeitä, erikseen mainitsemattomia	247	262	58: —	2: —
Kemiska preparat (blandningar), droger och färdiga läkemedel, ej särskilt nämnda				
Raakaa fosfaattia	8,717	2,713	—: 55	vapaa fri
Råfosfat				
Luu- ja sarvijauhoa	4,545	3,494	—: 54	vapaat fria
Ben- och hornmjöl				
Chilensalpietaria (natriumnitraattia)	1,017	174	2: —	vapaa fri
Chilesalpetar (natriumnitrat)				
Norjansalpietaria (kalkkisalpietaria)	11,788	9,692	1: 80	*
Norgesalpetar (kalksalpetar)				
Karbidityppeä (kalkkityppeä)	409	293	1: 80	vapaa fritt
Karbidkväve (kalkkväve)				
Ammoniumsulfaattia	90	196	2: 10	vapaa fri
Ammoniumsulfat				
Suolakaivosten kalisuoloja	22,927	16,632	—: 99	vapaat fria
Kalisalter från saltgruvor				
Tuomaskuonaa	24,625	11,037	—: 54	vevaa fri
Tomasslagg				
Superfosfaattia	23,964	8,159	—: 61	*
Superfosfat				
Guanoa sekä muita oläinjetelannoitusaineita	4	—	12: —	vapaat fria
Guano o. a. gödningsämnen av animaliskt avfall				
Muita lajeja	46	170	2: 50	*
Andra gödningsämnen				

Marknadsrapport.

Svavel.

Bästa amerikanska och italienska kvaliteter (garanterade 99 1/2 %) noteras fortsättningsvis till \$ 26.— per ton. Dessutom hava några leveranser gjorts av italiensk 99 %-ig vara, vilka utfallit tillfredsställande. Priset för denna kvalitet är \$ 25.— per ton. En svaveloutsider har uppstått på marknaden, nämligen Duval Texas Sulphur Company med en produktion av 200,000 tons. Då emellertid frakterna till Finland äro högre än till Tyskland och Frankrike, där trusten håller samma cif-pris som här, ha inga avslut gjorts till Finland.

Glaubersalt.

Situationen för denna artikel är även status quo. Medan Sverige och Norge nästan uteslutande täckt sitt behov från trusten, ha här i Finland outsidersna för innevarande år sålt något mera än denna Outsidersna hava följt trustens noteringar, men i varje skilt fall gått en obetydlighet under. Då trustens noteringar för 1930 ännu icke blivit kända, hava endast några enstaka avslut för nästa år gjorts. Priset för 1929 har varit Sh. 60/—.

Klorkalk.

Rysk vara offererades i början av året, men visade det sig, att priset blev alltför högt och icke kunde konkurrera med de exceptionellt låga noteringarna, vilka såväl Verteilungsstelle für Chlorkalk som Imperial Chemicals notera. Prisen hava hållit sig omkring £ 5.—.—. Ett större avslut blev gjort i början på sommaren till £ 4.19.—. cif. I dag offereras varan till £ 5.2.6.

China Clay.

Även här ha försök gjorts med rysk vara och några mindre partier blivit sålda. De engelska noteringarna hava i allmänhet stigit ehuru obetydligt, beroende på fraktmarknaden. Importen av kaolin har emellertid från år till år minskats på grund av mindre konsumtion och större användning av den inhemska talkoliten.

Talkum, asbestin och andra fyllstoff.

Importen av dessa artiklar har även avsevärt gått ned, då enligt modernare metoder dessa produkter lämpligare kunna ersättas med högre kvaliteter China Clay, vilka äro mera konstanta till sin sammansättning. Den inhemska talkoliten däremot har hela tiden vunnit större avsättning och tack vare det billiga priset utträngt de lägre kvaliteterna China Clay.

Paraffin vax.

Det amerikanska vaxet dominerar fortsättningsvis i importstatistiken. Priset i dag för 50/52 % är \$ 9: 25. Det skotska vaxet har icke behövt gå så lågt ned i pris, men efter det en överenskommelse nu uppgjorts mellan yardera gruppen, torde noteringarna för båda kvaliteterna numera bliva desamma.

Kasein.

Förbrukningen av kasein har ökat avsevärt och hava prisen hållit sig runt £ 58. à 60.—.—. per ton cif. Senaste prisnotering på bästa argentinsk vara är £ 60.—.—. Den inhemska produktionen har även ökat och med undantag av några synnerligen billiga försäljningar i början av året har priset legat omkring Fmk. 11: — till 11: 30 fritt på avsändningsstationen.

Beträffande utsikterna för framtiden är det svårt att redan nu hava någon bestämd uppfattning. Det enda man kan hålla sig till är att nederbördsförhållandena i augusti i Argentina icke varit gynnsamma. Vid mätningar som företagits vid stationen Iraola på södra järnvägen har man konstaterat, att i år under månaderna mars, april, maj och juni har fallit endast 76 m/m regn, medan i fjol under samma tid uppmätts 395 m/m. Officiell rapport om nederbörden under juli/augusti har ännu icke kommit, men enligt tidningsrapporter har nederbörden dock varit något större. Skulle torkan fortsätta in i september månad, måste man vara beredd på en misslyckad sommar och liten mjölkproduktion och därav följande höga kaseinpris.

Albumin.

På grund av den plötsligt ökade efterfrågan och till följd av den kalla vintern ha albuminleverantörerna icke kunnat tillfredsställa efterfrågan och konsumenterna varit tvungna använda mindre albumin än önskvärt. Lyckligtvis hava de högre prisnoteringarna framlockat nya producenter, så att marknaden i dag förefaller att vara något lugnare. Senaste prisnotering har varit ca £ 60.—. för prima vara.

Kaustik soda.

De inhemska fabrikerne framställa nu en kvalitet, som är helt förstklassig och priset är även fördelaktigt, Fmk. 2: 60 per kg. vagnfritt emottagningsstation.

Kalcinerad soda importeras som förut och var senaste notering £ 6.9.—. per 1,016 kg. cif.

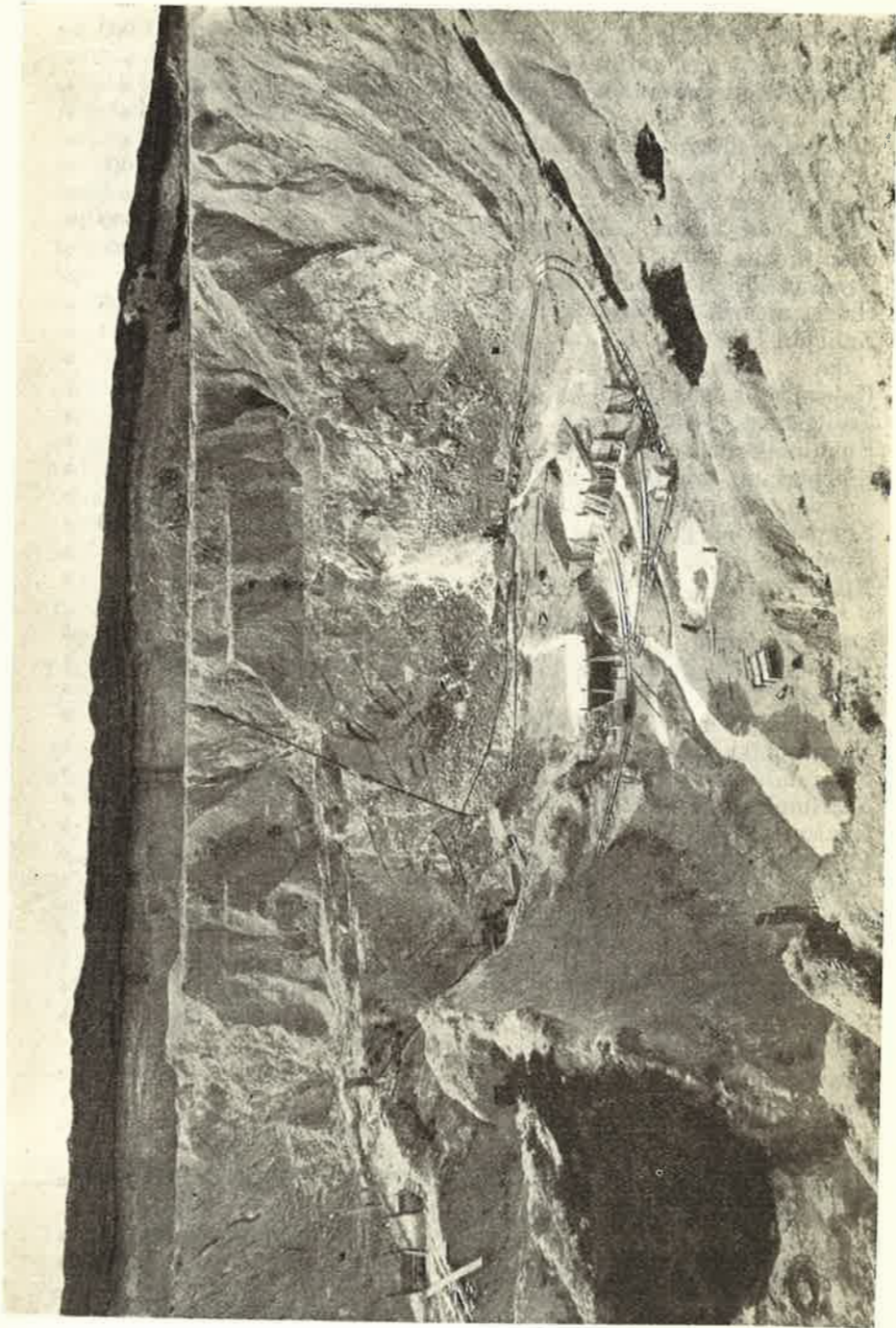
Svavelsyrad lerjord.

Tyskland har varit den största leverantören vid försäljning till Finland, nämligen 1,400 tons; därefter kommer Sverige med 400 tons och Frankrike med 200 tons. Prisen hava varit för 18 %-ig vara, pulv. £ 5.6.—., 17/18 %-ig vara pulv. £ 5.3.—., bitar £ 5.2.—. 14/15 %-ig vara har, beroende på järnhalten, varierat i pris mellan £ 4.10.—. och £ 4.15.—.

Marknadspriser cif sydfinsk hamn.

Aceton, kem. ren,	ca.	£	51.—.—	pr 1,000 kg
d:o tekn.	»	»	84.—.—	» »
Ammoniumsulfat 20/21 % N	»	»	9.10.—	» »
Arsenik, vit, pulv.	»	»	18.—.—	» »
Antiklor, grovkrist.	»	»	8.15.	» »
d:o perlform. 50 kg fat ...	»	»	10.17.6	» »

Bittersalt, tekn.	ca.	£	2.16.—	pr 1,000 kg
Blysocker, 3 ggr. raffin.	»	»	36.—.—	» »
Borax, krist. raffin. vit	»	»	12.15.—	» »
d:o pulv. » »	»	»	9.5.—	» »
Borsyra, i flingor	»	»	25.—.—	» »
Citronsyra	»	\$	107.—	» 100 »
Formalin 40 % vol.	»	»	19: 75	» »
Fosfor, röd, amorf	»	£	125.—.—	» 1,000 »
Glaubersalt, krist.	»	Fmk	400:—	» 100 »
Glycerin 28° Bé DAB VI	»	\$	21:—	» »
Harts, amerik. FGH	»	»	91:—	» 1,016 »
Kalialun i stycken	»	£	8.—	» 1,000 »
d:o pulv.	»	»	8.—	» »
Kalialpeter, pulv. 99.5 %	»	»	19.10.—	» »
Kali, kaust. 88/92 %	»	»	27.—.—	» »
Kaliumbikromat, grovkrist.	»	»	4.—.—	» »
Klorbarium, krist.	»	\$	5: 35	» 100 »
d:o pulv.	»	»	5: 35	» »
Kopparvitriol, grovkrist. 98/100 %	»	£	23.—.—	» 1,000 »
Kromalun 15 %	»	»	17.—.—	» »
Mjölksyra 43 1/2 % vikt, tekn. ..	»	Rmk	73: 50	» 100 »
d:o 80 » » för för- tär. ändamål	»	»	179: 50	» »
Myrsyra 85 % tekn.	»	£	39.—.—	» 1,000 »
Naftalin 79/81, i flingor	»	»	15.5.—	» »
Natronsalteter 99.5 %, pulv.	»	\$	7:—	» 100 »
Natriumbikarbonat DAB VI	»	£	10.10.—	» 1,000 »
Natriumbisulfat, flingor	»	\$	2: 50	» 100 »
Natriumbisulfit 60/62 %, pulv. ..	»	\$	12.—.—	» 1,000 »
Oxalsyra 98/100 %, krist.	»	»	31.—.—	» 1,000 »
Pottaska, 96/98 %, kals., pulv. ..	»	»	23.—.—	» 1,000 »
Saltsyra 19/21° Bé, i damej.	»	sh	13/—	» 100 »
Salpetersyra 40° Bé, i damej. ...	»	£	16.10.—	» 1,000 »
Salmiak 98/100 %, finkrist.	»	»	16.15.—	» 1,000 »
Schellack, TN Orange	»	Fmk	42: 50	» 1 »
» Lemon	»	»	49: 80	» 1 »
Soda, cals. 98/100 %	»	£	6.9.—	» 1,016 »
Stearin I:a vit	»	Hfl	71:—	» 1,000 »
Svavelblomma	»	sh	17/—	» 100 »
Svavel, malen	»	»	16/—	» 100 »
d:o, stänger	»	»	19/—	» 100 »
Svavelnatrium cons. 60/62 %, ingj.,	»	£	8.15.—	» 1,000 »
Svavelnatrium cons. 60/62 %, stycken	»	»	9.15.—	» 1,000 »
Vinsyra, pulv. & krist., 50 kg fat	»	\$	71:—	» 100 »



Typisk china clay gruva tillhörande The West Carclaze China Clay Co. Ltd. (Se annonsen sida N:o 56).

American I. G. Chemical Corporation.

Bildandet av American I. G. Chemical Corporation har inom vissa kretsar i U. S. A. väckt stort uppseende. I den ledande tidningen Journal of Industrial and Engineering Chemistry angripes den tyska firman på det häftigaste. Tidningen protesterar mot namnet, som visserligen är utmärkt från reklamsynpunkt, men verkar sårande på amerikanska känslor. En av I. G:s direktörer hava vid en bankett under bildande av det nya företaget låtit falla orden: »Combination of German Brains with American Capital». Dessa i och för sig mycket oskyldiga ord och som ju egentligen endast avsett att understryka det faktum, att tyskarna behöva amerikanskt kapital för att snabbare kunna utnyttja alla sina patenter, tager tidningen som en förolämpning mot American Brains. Den nya firman kritiseras i högsta grad för att använda tysk personal och för att beställa maskiner från Tyskland, och dessutom göras hänsyftningar på att I. G. säkerligen står i så intimt förhållande till tyska regeringen, att de kunna utverka tillstånd att bland de 50,000 personer, som Tyskland enligt de nya invandringslagarna hava tillstånd att varje år sända till Amerika, kommer det antal tekniker och kontorspersonal, som den nya firman behöver. Artikeln slutar med: »Det vore bättre att hava en firma av American Brains Thoroughly Backed by American Capital».

Chemiker-Kalender 1929 och van Nostrand's Chemical Annual.

Den tyska kemistkalendern, som i tiden startades av Biedermann, men numera redigeras av Prof. I. Koppel och utgives av Springers förlag, föreligger i sin femtionde årgång. De väsentliga delarna, av vilka II är den praktiska handboken och III den teoretiska, innehålla utom de dagligen ibrukvarande tabellerna öfver oorganiska och organiska föreningars egenskaper, specifika vikter, löslighet m. m. en myckenhet vetande i koncentrerad form. Genom ett formatet är litet och stilen petit gör kalendern, åtminstone i lärftsband, ett fattigt intryck, varför man ofta förbiser att densamma utöver tabeller och allmänna analysmetoder innehåller en Lunge i fickformat öfver teknisk-kemiska analysmetoder.

Ännu mer förbiser man att den teoretiska delen är en kort men väl avfattad lärobok i teoretisk resp. fysikalisk kemi, som tillåter en att snabbt orientera sig på områden, där man icke varit i tillfälle att följa med den modernaste utvecklingen. Den teoretiska delen inledes av Grimm-Swinnes artikel om materiens och Wagners om kristallens byggnad, vilka båda äro synnerligen läsvärda om man vill ha en modern inblick i materiens byggnad.

Den teoretiska delen avslutas med statistiska uppgifter. Ehuru dessa främst beröra Tyskland, kunna vi dock allmänt begagna indelningen av kemiska produkter, emedan den tyska kemiska industrin utom sin höga utveckling är mångsidig. Vi återgiva här denna indelning av kemikalier resp. kemiska produkter.

- | | |
|---------------------|---|
| A. Tunga kemikalier | C. Aluminium |
| Svavelsyra | D. Färgämnen |
| Saltsyra | F. Eteriska oljor- & kosmetika |
| Soda | G. Sprängämnen |
| Kaustik soda | H. Tändstickor |
| Ättikssyra m. fl. | I. Mineraloljor & stenkolstjära |
| B. Bigödningsämnen | K. Konstsilke |
| Kvävehaltiga | L. Plastiska ämnen (konstharz & kinofilm) |
| Fosfor » | M. Kautschukindustri |
| Kali » | |

Chemical Annual, som redigeras av J. C. Olsen och utkommer vart fjärde år och utgör en volym i 8:o format och liknar mera till sin yttre skepnad Chemie-Hütte. Ehuru stilen är bourgeois och trycket överhuvudtaget spatiöst är den i en volym sammanfattade kalendern icke överhöven digger trots ändlösa tabeller från logaritmer till jämförande diagram mellan Saybolts, Redwood's och absoluta viskositetsgrader samt Engler tal. Den sjätte och sista upplagan av år 1926 prydes av Svante Arrhenius bild och curriculum vitae. Tabellerna äro indelade i allmänna, sådana för titreranalyser inklusive fysikaliska data för såväl kemiska föreningar som diverse viktiga produkter, specifika vikter för lösningar, inklusive alkoholblandningar, ångtryck, måttssystem samt för termokemiska data. De två sista kapitlen äro egnade stökiometrin samt nya böcker.

De kemiska föreningarnas fysikaliska konstanter upptaga en tredjedel av volymens ca 900 sidor och äro typografiskt mycket tilltalande. Tabellerna för de oorganiska ämnena äro mera omfattande än Chemiker-Kalenderns, 2400 löpande numror mot den senares dryga 1000. Däremot förteckna de organiska tabellerna ungefär lika mycket eller ca 2,700, vilket för närvarande approximativt motsvarar 1 % av hela den organiska kemins skattkammare.

Det är helt naturligt att i ett land, där endast vetenskapen räknar i meter, liter och kilogram överföringstalen för tum, gallon och skålpund måste intaga ett betydande rum med olika slag av tabeller.

Stökiometriska beräkningar belysas av halvtannat hundratal exempel.

Kalendern avslutas med en förteckning av kemisk litteratur, som utkommit sedan den sista upplagan utgivits. Bland dylik må här nämnas A. Rogers Industrial Chemistry (Amerikas Öst), en ny upplaga av Sir Edward Thorpe: A Dictionary of applied Chemistry, likaså av G. Lunge: The Manufacture of acids and alkali.

Båda dessa kemiska kalendrar ställa sig till samma pris ca Fmk. 200:—.

Ozon i kemisk industri.

Ozon framställes, såsom känt, för tekniska ändamål genom gnisturladdning av högspänd elektrisk ström i luft eller rent syre, ett förfarande, som i sina grundprinciper införts av Werner v. Siemens.

En ekonomiskt tillfredsställande framställning av ozon för kemiskt tekniskt ändamål förutsätter ett lågt pris för elektrisk kraft och ett intensivt utnyttjande av apparaturen. Båda dessa fordringar uppfyllas bättre nu än förut.

Tariffen för elektrisk ström tvingar avnämaren till en drift med likformig belastning och därmed till användning av förfaringsätt, som visa en likformig belastningskurva. Ofta tager tariffen hänsyn till den absoluta höjden av strömbehovet, varför ekonomin för sådana elektriska förfaranden ställer sig gynnsammare, som arbeta med stigande strömförbrukning. Trots dessa svårigheter att såsom oxidationsmedel använda ozon är dess användning allmän.

De för kemiska ändamål byggda ozonapparaterna äro alltid användbara, såväl för att ozonisera luft, som att framställa en hög ozonkoncentration i rent syre. Dessa apparater erfordra för framställning av 1 kg ozon ur luft i en koncentration av 2 till 4 g per m³ praktiskt 25 till 35 KW-timmar inklusive förluster vid transformering och kraftbehovet för att blåsa luften genom apparaten.

Såsom viktig tillämpning i kemisk industri att oxidera med ozon kunna vi anföra:

- framställning av syntetisk kamfer,
- utvinning av välluktande ämnen ur heliotropin och piperonal,
- utvinningen av fettsyror från tjäroljor
- oxidation av cellulosa vid framställning av konstsilke
- avnikotinisering av tobak
- framställning av kaliumpermanganat
- talrika blekningsförfaranden
- torkning av lacker m. m.

De flesta av dessa ozoniseringförfaranden äro skyddade genom patent.

En intressant specialanvändning av ozon från nyaste tid är dess användning att giva den långa lagringens ålder och förfinade smak, bouquet, åt spirituosa. Genom kort ozonbehandling erbåller spirituosan en förfinad smak och arom, som det tröga luftsyret åstadkommer under år och månader. Analysen visar en kemisk nedbrytning av aldehyder och en stegring av esterhalten. För detta ändamål har man konstruerat en specialapparat, som genom reglerbara motstånd efter behov kan varieras. En strålpump förrättar blandningen. Alkoholen tillföres under tryck och strålpumpen suger automatiskt den nödiga ozonluften. Denna apparatur har utvecklats av Siemens & Halske och förbrukar i och för ozonisering av 100 l alkohol i timmen 50 Watt.

THE WEST CARCLAZE
CHINA CLAY CO. LTD.

ST. AUSTELL

*

China Clay

for Paper Mills
and Potteries.

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XXXVIII årg.

1929 N:o 1-2

XXXVIII vuosik.

INNEHÅLL:

Berättelse över Finska Kemist-
samfundets verksamhet år 1928. —
Finska Kemistsamfundets protokoll.
— Erfarenheter angående smöraro-
mens natur. — Undersökningar över
kolväteradikalernas syreatfinitet. III.
— Vätets modifikationer.

SISÄLLYS:

Kertomus Suomen Kemistiseuran
toiminnasta v. 1928. — Suomen Ke-
mistiseuran pöytäkirjoja. — Voiaro-
min luonnetta koskevia havaintoja.
— Tutkimuksia hiilivetyradikaalien
happoaffiniteetista III. — Vedyn
modifikatit.

Berättelse över Finska Kemistsamfundets
verksamhet år 1928.

Avgiven vid mötet den 13 februari 1929.

Finska Kemistsamfundet har under år 1928 — samfundets 37:de verksamhetsår — sammanträtt 7 gånger; den 8 februari, 14 mars, 13 april, 19 maj, 12 oktober, 14 november, och till årsmöte den 12 december. Mötena hava ägt rum i Universitetets kemiska auditorium, för vars upplåtande samfundet står i tacksamhetsskuld till laboratoriets prefekt. Maj-mötet ägde rum i Åbo, dit samfundet anordnat en exkursion, vilken även utsträcktes till Pargas, där Pargas Kalkbergs A/B:s anläggningar besågos.

Vid mötena hava hållits följande föredrag och meddelanden:

Alfthan, A. E.: Jodens förekomst och kretslopp. *Aschan, O.*: Metallers inverkan på persulfater. *Buch, K.*: Fosfor- och kväveomsättningen i havet. *Ekwall, P.*: Om natriummyrstatlösningars ledningsförmåga. *Frosterus, B.*: Om keramiska massor med hänsyn till inhemskt råmaterial. *Gripenberg, S.*: Mekanisk analys av havsbottensediment med Wiegners apparat. *Hasselström, T.*: Meddelande (Pyrrolers kondensation med aldehyder). *Hägglund, E.*: Nya egna undersökningar inom träkemin. *Klingstedt, F.*: Om associationsgraden hos karbolsyra. *Lisitzin, Gr.*: Mahdollisuus valmistaa polttoturvetta kivihiilten kanssa kilpailevaan hintaan. *Nord-*

ström, A. M.: Undersökning av finsk grankåda. *Nybergh, B.*: Polska industrins nya centrallaboratorium. *Palmén, J.*: Nyare försök till utvinning av torv i stor skala. *Qvist, W.*: Meddelande (Kloradditionsprodukter av toluol). *Qvist, W.*: Meddelande (d-Borneol och eis-terpin ur sulfatterpentinets destillationsrester). *Qvist, W.*: Sva-velsyran som centralsubstans inom den kemiska industrin. *Slotte, V.*: Gjuttekniken i den keramiska industrin. *Wahl, W.*: Meddelande (Om sambandet mellan ljusabsorption och kemisk sammansättning hos en del komplexa nickelsalt). *Wahl, W.*: Meddelande (Om optiskt aktiva nickelföreningar). *Wahl, W.*: (Om optiskt aktiv koppar). *von Wendt, G.*: Några drag ur körtelfysiologin. *von Wendt, G.*: Biologiska synpunkter på jodens förekomst. *Östling, J.*: Till 100-årsminnet av Wöhlers urinämnesyntes.

Bland märkligare händelser, som under året inträffat, må antecknas att samfundet i början av året fick mottaga en inbjudan att låta sig representera vid Chemical Societys i London årsmöte i april. Samfundet var även i tillfälle att efterkomma denna kallelse genom att dess v. ordf. professor Wahl, enkom för ändamålet reste till London och vid det celebra tillfället frambar samfundets hälsning. Samfundets representant var under vistelsen i London Chemical Societys gäst. — Vidare beslöt samfundet på mötet i april att kalla till sin hedersledamot nestorn bland Skandinavians kemister, professor Peter Klason i Stockholm.

Under året har samfundet tillsatt en kommitté, bestående av prof. Aschan, prof. Wahl och dir. Bergman jämte sekreteraren, med uppgift att revidera och komplettera stadgarna, som i många stycken visat sig vara bristfälliga.

Samfundets Meddelanden har under året utkommit med tvenne nummer medan det tredje, ett dubbelnummer, just utkommit. Totala sidantalet uppgår till 125. Under året har även register över årgångarna 1914—1927 tryckts.

Följande nya medlemmar hava invalts:

Dipl. ing. H. Bröckl	Fil. dr. H. Järnefelt
Dipl. ing. B. Carlstedt	Dipl. ing. B. Kuffschinoff
Prof. H. von Euler	Bergsing., fil. mag. Gr. Lisitzin
Fil. mag. T. E. Hellström	Provisor E. Malmström
Fil. kand. G. Hernberg	Dipl. ing. T. Valdonen
Provisor B. Jaatinen	Dipl. ing. J. Westberg
Dipl. ing. R. M. Örnghjelm	

En medlem har avlidit och uppgår medlemsantalet sålunda för närvarande till 253.

Antalet föredrag och meddelanden utgjorde 23 och medelfrekvensen på mötena var 33. År 1927 voro motsvarande tal 20 och 31 och år 1926 17 och 30.

Samfundet har som förut stått i skriftutbyte med Tekniska föreningen i Finland, Kemistsamfundet, Stockholm, Norsk Kemisk Selskab och American Chemical Society.

Referat av samfundets möten och över därvid hållna föredrag och meddelanden hava ingått i Hufvudstadsbladet, Uusi Suomi och Helsingin Sanomat.

Funktionärer under det gångna året hava varit:

Ordförande: Prof. B. Frosterus

Viceordförande: Prof. W. Wahl

Ordinarie styrelsemedlemmar: Fil.dr. K. Buch och ing., frih. Edv.

Cedercreutz

Suppleanter i styrelsen: fil.dr. J. Palmén och fil.dr. R. Lydén

Kassör: Fil. mag. A. Backman

Revisorer: fil.dr. A. M. Nordström och fil.mag., frk. S. Gripenberg

Revisorssuppleant: ing. V. Slotte

Redaktör för meddelandena: fil.mag. Onni O. Ojala

Sekreterare: undertecknad:

Tor Smedslund.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Möte — Kokous.

13 II. 1929.

§ 1. Mötet öppnades av den för året valde ordföranden prof. W. Wahl varpå årsberättelsen för år 1928 upplästes.

§ 2. Revisorernas berättelse för år 1928 upplästes varjämte en översikt över samfundets ekonomiska ställning lämnades av kassören och beviljades styrelsen för år 1928 full ansvarsfrihet.

§ 3. Till ny medlem i samfundet intogs fil. kand. K. E. Tötterman, föreslagen av prof. Wahl och dr. Lydén.

§ 4. Prof. Aschan meddelade under titeln: »Erfarenheter angående smörvaromens sammansättning» resultatet av en utförd undersökning och ingår föredraget i Meddelandena.

I anledning av föredraget yttrade sig prof. v. Wendt och dr. Homén.

Samfundets tack till föredragaren framfördes av ordföranden prof. Wahl.

§ 5. I ett föredrag, benämnt *atomernas storlek*, redogjorde prof. Wasastjerna för sina nyaste undersökningar över atomvolymens fysikaliska innebörd. I en gas befinna sig molekyler i ständig rörelse och sammanstöta oupphörligen med varandra. Genom noggranna undersökningar över gasernas förhållande till temperatur och tryck kan storleken av de i rörelse varande atomerna i en enatomig gas beräknas. Föredragaren påvisade, att den så erhållna atomstorleken är identisk med storleken av det elektronmoln, som omger atomkärnan. I kristallen ligga atomerna tätt packade, var-

vid elektronmolnen delvis intränga i varandra, beroende på atomernas elektriska laddningar och den därav försakade starka inre kompressionen. Atomstorlekens verkliga fysikaliska innebörd erhåller en tolkning, som väsentligt skiljer sig från de i vetenskapen tidigare gängse föreställningarna.

Samfundets tack till föredragaren framfördes av prof. Wahl.

§ 6. Docenten *K. Buch* höll ett föredrag över *syre och kväve i havet*, där han till först berörde de allmänna omständigheter, som försaka variationer i halten och mättningsgraden. Medan kvävet nästan enbart påverkas av fysikaliska omständigheter, temperatur, salthalt och lufttryck, tillkommer beträffande syret den biologiska faktorn. Havets växtorganismer producera och djurorganismerna konsumera syre. Föredragaren utvecklade härfter ett räkneförfarande, som möjliggör angivandet av den syrehalt vattnet skulle hava, i fall detsamma ej hade berörts av biologiska inverkningar, vilket förfarande sålunda tillåter åtskiljande av de biologiska och fysiologiska inflytelserna, så att dessa kunna undersökas skilt för sig. Föredragaren belyste med analytiskt siffermaterial förhållandenas gestaltning i verkligheten och de slutsatser tillämpningen av det nämnda förfarandet ledde till.

Med anledning av föredraget yttrade sig dr. Järnefelt, dir. Bergman, dr. Buch, prof. Wahl och prof. v. Wendt.

Samfundets tack till föredragaren framfördes av prof. Wahl.

§ 7. Ordföranden prof. Wahl lämnade ett meddelande angående deltagandet i 18:de Skandinaviska Naturforskaremötet i Danmark instundande sommar.

§ 8. Vid mötet närvaro 55 av samfundets medlemmar.

Möte — Kokous. 20. III. 1929.

§ 1. Ordföranden meddelade att till Samfundet inlämnats ett förslag angående en förändring av förfarandet vid Meddelandenas tryckning gående ut på att Meddelandena skulle utgivas såsom del av en pätänkt, mera omfattande kemisk tidskrift vars tillkomst emellertid skulle bli beroende av att ett samarbete med Kemist-samfundet kunde fås till stånd. Tidskriften skulle utgivas av ett aktiebolag och hade initiativtagarna till Kemistsamfundet översänt ett förslag till kontrakt med bolaget, vilket förslag av ordf. upplästes.

Förslaget hade behandlats dels av Samfundets styrelse, dels av en av ordföranden sammankallad konferens i vilken utom styrelsen några av Samfundets äldre medlemmar tagit del och hade såväl styrelsen som konferensen enhälligt varit av den uppfattningen att det ifrågavarande initiativet borde understödjas. Ordföranden föreslog fördenskull att Samfundet skulle befullmäktiga honom att till-

samman med sekreteraren underteckna ett kontrakt osv i huvudsak det innehåll som framlagts och godkändes förslaget enhälligt av Samfundet.

§ 2. En skrivelse från Finska Generalkonsulatet i London beträffande en droghandelsutställning därstädes den 27—31 maj 1929 vilken biläggs protokollet föredrogs. Prof. Aschan föreslog att Samfundet hos Statsrådet skulle anhålla om medel för översändande av en stipendiat till utställningen. Efter en kort diskussion beslöt Samfundet uppdraga åt styrelsen att införskaffa närmare uppgifter om utställningens ändamål och art varefter prof. Aschans förslag skulle upptagas till förnyad behandling.

§ 3. Till ny medlem i Samfundet intogs fil. mag. *Johan Björkstén* föreslagen av dr. Lydén och mag. Bäckman.

§ 4. Magister *Johan Björkstén* höll ett föredrag benämmt: »*Centrala problem inom biokemien.*»

Inledningsvis framhöll föredragaren, att de undersökningsmetoder den organiska kemien hittills använt, ej längre förmå vidga vår kännedom om de ytterst komplicerade föreningar, vilka äro livets kemiska betingelse och grundval. Dessa kunna undersökas blott med tillhjälp av enzymerna, de biokatalysatorer tack vare vilka organismerna förmå uppbygga sådana föreningar. Enzymerna verka nämligen så specifikt och skonande, att de möjliggöra erhållandet av mellanprodukter, vilka annars ej kunna isoleras.

Efter att i korthet ha redogjort för det arbete som främst *v. Euler* i Stockholm och *Willstätter* i München utfört för rening av enzymer beskrev föredragaren de nya vägar, vilka användningen av högaktiva och till sin verkan enhetliga enzympreparat öppnat för vetenskapen. Undersökningar av de specifika egenheter med avseende å den kemiska strukturen vilka betinga angripbarhet medels enzymer hava hittills utförts i främsta rummet beträffande äggviteämnena och med dem besläktade föreningar. Föredragaren redogjorde för dessa försök, vilka redan lett till betydelsefulla resultat; han ansåg att man blott genom utnyttjande av de resultat som på denna väg vunnits, skall kunna utreda den kemiska strukturen hos de högmolekylära ämnen, vilka hittills trotsat våra ansträngningar. Med anledning av föredraget yttrade sig prof. Aschan, dr. Hasselström, prof. Wahl och dr. Östling medan Samfundets tack till föredragaren framfördes av ordföranden prof. Wahl.

§ 5. Till justeringsmän för protokollet utsågos dr. Lydén och prof. Öholm.

§ 6. Vid mötet närvaro 29 av Samfundets medlemmar.

Erfarenheter angående smöraromens natur.

Meddelande vid Kemistsamfundets möte den 13 mars 1929.

Av

Ossian Aschan.

Uppmanad att utöka programmet vid dagens möte har jag ihågkommit en för längre tid, nämligen för 15 år sedan påbörjad långvarig undersökning över detta tema. Denna utfördes till först 1912—13 under medverkan av min dåvarande privat-assistent, numera professor *Walter Qvist*, och fortsattes senare av mig i flere olika repriser de följande åren, från september 1914 ända tills bristen på råmaterial år 1918 på våren gjorde sig gällande. Därefter inställdes det svårösta problemet på att senare få mogna. I vad mån detta skett överlämnar jag åt auditoriet att bedöma. Det jag nu meddelar ger endast en sammanträngd bild av de viktigaste under de många försöken då vunna erfarenheterna, jämte nu framträdande slutsatser.

Såsom en del andra i naturprodukter alstrade aromämnen förekommer även smöraromen i en mycket ringa mängd, ty även det första, under bestämda betingelser och efter en mängd förberedande försök erhållna extraktet (vi kalla det *Ex.*), som i rå form innehåller den enligt uppgifterna i det följande framträdande smöraromen avskiljd från den väsentligen stora mängden av fettämnen i smöret, har enligt många bestämningar i medeltal utgjort endast 0.147 % av det använda smöret. Följande tabell visar det under 19 tidigare försök erhållna utbytet på detta primära extrakt:

Försök	Använd smörmängd	Råextrakt	Råextrakt i procent
VI	1,000 g	1.65 g	0.165
VIII	1,000 »	1.5 »	0.15
IX	1,000 »	2.0 »	0.20
X	1,000 »	1.5 »	0.15
XI	1,200 »	2.0 »	0.166
XII	2,000 »	1.8 »	0.09
XIII	3,670 »	4.7 »	0.128
XIV	1,000 »	1.48 »	0.148
XV	2,500 »	2.36 »	0.094
XVI	1,500 »	1.5 »	0.10
XVII	2,000 »	4.77 »	0.238
XVIII	1,000 »	1.22 »	0.122
XIX	2,000 »	2.74 »	0.137
XX	1,000 »	1.63 »	0.163
XXI	2,000 »	3.15 »	0.157
XXII	1,500 »	1.67 »	0.111
XXIII	2,000 »	3.27 »	0.163
XXIV	2,000 »	1.96 »	0.098
XXV	3,000 »	4.44 »	0.148
	<hr/>	<hr/>	
	30.87 kg	45.34 g	

Såsom härav framgår voro avvikelserna från medeltalet icke stora. Den genom systematiska förförsök utarbetade extraktionsmetoden, vilken är för komplicerad för att vid detta tillfälle kunna närmare relateras, var således tillfredsställande. Vid denna serie resulterade således ur 31 kg smör, som jag småningom erhöi från smörlaboratoriet i Hangö genom dåvarande föreståndaren *dr. E. Sandelin*, 46 g av extraktet (*Ex.*), en ganska ringa mängd, då man tager i betraktande dess icke obetydliga halt av andra smörbeståndsdelar, nämligen bl. a. glycerider, bland andra även mono- och diglycerider av fettsyror, vilka mig veterligen icke tidigare torde ha fastställts hos smörfettet.

Utom de i tabellen angivna primära extrakt-mängderna ur 31 kg smör hava senare på samma sätt isolerats andra ur ännu större kvantiteter mejerismör, som allt i allt utgjorde nästan 100 kg, utan att talen för utbytet för de senare antecknats

vilket föreföll onödigt efter den relaterade goda överensstämmelsen i tabellen.

Av intresse i sammanhang härmed är den fysikaliska naturen av det fett, som kvarbliver efter extraktionen av smöraromen i en så övervägande mängd, att den med beaktande av smörets vattenhalt, om vi för enhetlighetens skull antaga, att denna utgjort c:a 11.5%, i det närmaste utgjorde c:a 88%. Till först är att nämna att det undersökta smörets färg alltid fullständigt övergick i det ursprungliga extraktet (*Ex.*), vartill jag ännu återkommer senare. Det resulterande smörfettet var följaktligen färglöst, och ägde även då fint och färskt mejerismör såsom i föreliggande fall användes, en framträdande bask smak och mindre tilltalande lukt. Att det totalt förlorat sin smörsmak visade, att extraktionen av aromen varit fullständig.

Nu komma vi till ett par ganska intressanta omständigheter. Då den i varje fall i ringa mängd *ursprungligen extraherade aromen* (*Ex.*) ånyo tillfogades och omsorgsfullt omblandades med motsvarande mycket större kvantitet av detta mjuka och lättsmältande, färglösa och ingalunda välsmakande fett, så framträdde igen smörsmaken hos detta och man hade tydligen åter att göra med smör. Särskilda försök visade att smörsmaken tydligt framträdde också vid mindre tillsatser; dessa gjorde sig ännu gällande, om än svagare, då t. o. m. endast c. en fjärdedel av (*Ex.*) användes.

Vidare framgår härav, att smörets extraherade arom *icke är kemiskt bunden vid utan endast uppblandad med fettmassan.*

Råprodukten, *den ursprungliga smöraromen* (*Ex.*) visade sig som nämnt ingalunda enhetlig utan bestod till största delen av främmande ämnen utom de nämnda fettsyroras glycerider, men kunde dessutom en del andra neutralämnen och naturligtvis glycerin även påvisas. En så vitt möjligt noggrann bestämning av dessa komponenters natur utfördes också. De erhållna kvantiteterna voro något varierande. För att underlätta översikten anföras följande, vid ett ingående försök erhållna tal. Särskilt intresserar det oss, att de egentliga aromgivande substanserna, kännspaka genom sin inverkan på luktsinnet, ingå i den erhållna *neutralsubstansen*.

Ur 5,670 g smör erhöles vid detta försök 6.5 g *ursprunglig råarom* (*Ex.*), och däri befanns ingå 0.191 g av *neutralsubstansen*.

Denna utgjorde således, såsom genast bör framhållas, den ringa mängden av endast 0.003 % av den använda smörmängden, men även den var det oaktat, som vi genast skola finna, inte enhetlig. Utom densamma erhöles vid förtvålningen c. 1.4 g glycerin samt, enligt beräkning ur de erhållna salterna c. 3.1 g icke flyktiga fettsyror (stearinsyra, palmitinsyra och myristinsyra) och c. 1.8 g flyktiga fettsyror (kaprin-, kapryl- och kapronsyra), varemot smörsyra på grund av sin vattenlöslighet erhöles endast i ringa mängd; samtliga dessa syroras förekomst fastställdes genom analys av silversalten.

Den ovannämnda neutrala substansen, som innehåller smöraromen, är *en något trögflytande olja med starkt gul färg*. Genom att också bearbeta andra extraktioner av smöraromen erhöles c. 1.5 g av neutraloljan, vilken nu kunde undersökas med större framgång. Vid avkylning till 0° C. kristalliserade denna produkt delvis. Överförd på en avkyld porslinsplatta erhöles kristaller, vilka bildade stora luktlösa blad med smp. 141° (a), som efter tvänne omkristalliseringar ur alkohol smälte vid 142—143°, medan oljan b insögs i plattan och därefter åter extraherades ur densamma. Sålunda erhöles:

a) fast substans	0.3304 g	
b) återvunnen gulolja	1.1643 »	
förlust	<u>0.0314 »</u>	1.5261 g.

Att kristallerna a) icke representerade smöraromen framgår av det ovanstående, varemot den gula oljan hade en stark lukt och smak av smör. De förstnämnda utgjorde på grund av den konstanta smältpunkten en enhetlig substans och analyserades:

0.1052 g gav 0.3229 g CO ₂ och 0.1106 g H ₂ O.
Funna: C 83,71 %; beräkn. C 83.85 %.
H 11.68 »; H 12.01 ».

Följaktligen föreligger *cholesterin*, den i alla animaliska fetter ingående välkända luktlösa substansen, vars smältpunkt uppgives vara 145°. Antagandet bekräftades omedelbart genom att ett prov av substansen, som skakades med 2 cm³ kloroform och 2 cm³ konc. svavelsyra, färgade kloroformen röd och framkallade hos svavelsyran en stark grön fluorescens.

En annan analys utfördes å den från kolesterinet återvunna gula kväve- och askfria oljan B. med följande resultat:

0.1446 g gav 0.4041 g CO₂ och 0.1478 g H₂O

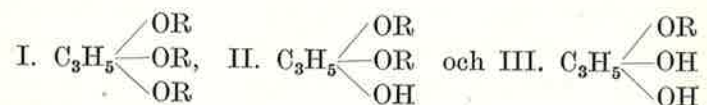
Funna: C 76.22 %; } beräknade för C₈H₁₄O: { 76.20 %
 H 11.35 »; } 11.10 »

Det var nämligen av intresse att erhålla de ungefärliga stökiometriskta talen, dock lägger jag ej någon särskild vikt vid detta resultat, på skäl som nedan beröras. I denna produkt kunde möjligen även smörets fettlösliga vitaminer föreligga, enär ju den av *Windaus* fastställda beståndsdelan av detta slag synes vara besläktad med kolesterin.

Detta utgör det väsentligaste av den ganska långvariga, äldre delen av undersökningen, som avslutades sommaren 1912. Som av det föregående framgår, hade den lämnat nog så viktiga erfarenheter om metodiken för smöraromens avskiljande och kännedom om huru förbluffande minimala mängder redan den därvid isolerade produkten utgör, vilken då ansågs bilda den väsentliga delen av smörets arombeståndsdelar.

På grund av några andra maktpåliggande arbeten fortsatte jag undersökningen först ett år senare, närmare sagt i september 1914. Nya mängder mejerismör, uppgående till c:a 20 kg — därmed voro då ungefär 50 kg därav tagna i anspråk — erhöles åter gång efter annan från Hangö och medels den tidigare utarbetade metoden gick det lättare att erhålla det första råextraktet (*Ex.*) av aromen, varav ett kvantum av c. 30 g efter någon tid resulterade. I det följande skall en kortfattad relation av de väsentligaste resultaten vid dessa operationer meddelas, vilka först efter flere variationer blevo utslagsgivande.

Det visade sig under arbetets gång, att i nämnda råextrakt (*Ex.*) av smöret ingick de vanliga, länge kända fettsyornas glycerider, vilka dels voro triglycerider (I), dels di-(II) och monoglycerider (III) av sagda syror, enligt typerna



vilka sistnämnda veterligen ej tidigare fastställts som beståndsdelar av smörfettet.

Sedan detta råextrakt (*Ex.*) förtvålats med alkali av känd halt, behandlades den alkaliska lösningen med eter, som upptog *neutralämnen* (*Ex. A*), varefter den ansyrades med utspädd svavelsyra samt vattenånga inleddes. Härvid övergingo de flyktiga fettsyorna, och de icke flyktiga avskiljdes åter med eter. Vardera slaget fettsyror neutraliserades nu med titrerad kalilösning och lösningarna omskakades ånyo med eter, då *neutralämnen* igen isolerades och förenades dessa med det tidigare extraktet (*Ex. A*) av samma slag till en produkt, som kallas (*Ex. B*). Till sist kvarblev glycerinet, som extraherades på vanligt sätt samt uppvägd. Mängden och naturen av de med ovannämnt förfarande isolerade flyktiga och icke flyktiga fettsyorna, vilka som nämnt voro de vanliga i smöret förekommande, bestämdes — dels i form av kalisalt efter indunstning av vattenlösningarna, dels medels silversalten. De enskilda syornas relativa mängder intressera oss mindre och bortlämnas för utrymmets skull.

Vad de erhållna sammanförda *neutralämnena* (*Ex. B*) ur eterlösningarna vidkommer, så voro dessa alltid starkt orange- eller röd- till brunaktigt guldfärgade. *Ex. B*. kan också kallas den *neutrala smöraromen*, emedan den icke reagerar surt på lackmus. I sitt förhållande till alkaliska lösningar utövade den samma, men betydligt svagare inverkan på luktsinnet, som man icke sällan observerar hos tomma mjölkflaskor från mejerier och vilken, med en ringa tillsats av tvällukt, icke så litet påminner om den vida starkare typiska fähusdoften samt den fräna lukten av kokreatur och som också förekommer inpregnerad i kläderna av personer, vilka arbeta inom ladugården. Därför är den inte att betrakta såsom fäkalartad utan här framkallad genom den alkaliska, ammoniakaliska miljön uti kokreaturens heimvist. Att korna hava sin särskilda utdunstning är ju lika så känt, som att denna är en helt annan än hästens karaktäristiska doft av kresoler.

Nu komma vi till en rätt egendomlig erfarenhet. Om till denna neutrala smörarom (*Ex. B*) försiktigt tillblandades litet av de tidigare med vattenånga isolerade flyktiga fettsyorna ur smörfettet, t. ex. kapronsyra men helst kaprinsyra, så framträdde åter den ursprungliga smöraromen, som tillkommer det ursprungliga extraktet (*Ex.*). Ett omslag tillbaka till lukten

av neutralaromen (*Ex. B*) kunde åter framkallas med alkali. Enligt mitt förmenande kunna dessa företeelser inte betraktas såsom djupgående kemiska omvandlingar. Återförvandlingen till (*Ex. B*.) kan enklast förklaras så, att alkalit neutraliserar de i extraktet (*Ex.*) förekommande lägre molekulära fettsyror. Och förvandlingen, då den s. k. *neutrala aromen* (*Ex. B*) försättes med kapron- eller kaprinsyra till aromen av det ursprungliga extraktet (*Ex.*), kunde för sin del återföras till att dessa och möjligen även andra flyktiga fettsyror (kapronsyra och smörsyra) utgöra en väsentlig beståndsdel av mejerismörets vanliga arom. Då denna i och för sig är ganska svag, så erfordras det endast minimala mängder av ifrågavarande syror för att åstadkomma den kända inverknigen på lukt- och smaksinnet.

Det är synnerligen intressant, att tvenne sådana för sig icke välluktande substrat, fettsyran kaprinsyra och (*Ex. B*) förmå framkalla denna tilltalande inverkan på luktorganet. Vi möta emellertid här någonting liknande, som jag vid ett tidigare tillfälle, då det gällde blommors vällukt, betecknade som ett »luktaekord». I sådana aromatiska förmimmelser ur växtriket kunna, såsom då anfördes, också fåkalartade substanser av enhetlig natur, såsom indol och skatol ingå, vilka faktiskt isolerats t. ex. ur jasmin- och häggblom, men för vilka en kraftig vällukt är egen, varom också ett övat luktorgan kan få en tydlig förmimelse av.

Huru som helst: någon kvävehalt, som ju förekommer i nämnda fåkalartade substanser, förefanns icke i smöraromen. Men något, som länge blev för mig oförklarligt och först i dessa dagar klarnade, var att om man till neutralaromen (*Ex. B*) tillsatte utspädd svavelsyra, så framträdde också smörets vanliga arom. Denna omständighet skall senare beröras.

I alla händelser visade redan ovanstående observationer över den neutrala smöraromens (*Ex. B*) förändring i närvaro av alkalier och syror att denna produkt icke var enhetlig utan ännu innehöll andra substanser, även av indifferent natur. De sistnämnda påkalla dock såsom luktfria mindre intresse, varjämte deras mängd är försvinnande liten ännu i jämförelse med (*Ex.*) och (*Ex. B*). Angående en av dessa indifferentia ämnen kan dock nämnas, att den varken löste sig i soda eller kali och således ej var någon fenol. Den visade en synnerlig förmåga att i sam-

tidig närvaro av vatten och eter bilda emulsioner, vilka voro särskilt beständiga och därför besvärliga. Måhända föreligger här den egentliga *emulsionsbildaren* för fettkulorna i den ursprungliga mjölken. Möjligheten av att nämnda substans vore ett *saponin* kan likväl ej förutsättas, emedan den varken spjälktes genom kokning med saltsyra eller verkade hämolyserande och ej heller med svavelsyra färgas violett-röd såsom alla saponiner, utan endast svagt ljusbrun.

Vi återkomma nu till den påtagligen till grund för smöraromen liggande *neutrala aromen* (*Ex. B*). Vid en mera ingående undersökning stod man åter, såsom redan antyddes, inför den vid föreliggande arbete ofta observerade erfarenheten, att den ej heller var enhetlig. Vid en långt senare isolering av den ursprungliga råa smöraromen (*Ex.*) ur en ny större mängd mejerismör avskiljdes därur på angivet sätt de flyktiga fettsyror efter behandling med $\frac{n}{2}$ kalilut o. s. v. så att neutralämnena (*Ex. B*) kvarblevo såsom den vanliga gula oljan, och därur avskiljdes åter genom stark avkylning kristalliniska andelar (kolesterin, den emulgerande substansen m. m.), vilka såsom indifferentia och luktlösa icke ägde vidare intresse för undersökningen. För att lära känna totalsammansättningen av den medels sugpump isolerade, trögflytande och portvinsgula oljan (*Ex. B*), som således utgjorde huvudparten av den neutrala delen av den egentliga smöraromen (*Ex.*), utfördes därefter till först tvenne analyser därav:

0.2554 g substans gav 0.6904 g CO₂ och 0.2638 g H₂O;
0.3222 g » » 0.8568 g » 0.3352 g »

Ber. för C ₁₃ H ₂₄ O ₂ :	för C ₂₆ H ₅₀ O ₄ :	Funna I:	II:	Medeltal:
C 73.59 %	73.24 %	73.72 %	72.69 %	73.21 %
H 11.34 »	11.74 »	11.44 »	11.56 »	11.50 »
O 15.07 »	15.02 »	14.80 »	15.95 »	15.29 »

I en del smörmängder luktade den neutrala aromen fåkalartat.

Fraktionering i vakuum. För att faktiskt utröna, om den neutrala delen av aromen (*Ex. B*) var enhetlig, utfördes vidare med 4.2 g därav en destillation i vakuum (10 mm) med följande resultat:

fraktion 1) kokp. 180—210°	1.7 g
» 2) » 210—223 »	1.1 »
» 3) rest över 223 »	1.2 »
förlust	<u>0.2 g</u> 4.2 g.

Det visade sig, att frakt. 1) och 2) ägde lukt åt fettsyra, varför antagligen en ringa sönderdelning hade ägt rum under operationen. Resten 3) hade däremot nu den specifika smöraromen, som emellertid framträdde svagt. Samtliga fraktioner visade sig kväve- och svavelfria.

De erhållna fraktionerna analyserades med följande resultat:

- 1) *Fraktion 180—210°*₁₀: a) 0.1352 g gav 0.3669 g CO₂ och 0.1565 g H₂O;
b) 0.1425 g gav 0.3865 g CO₂ och 0.1608 g H₂O,

varav för a) erhålles: C 74.01 %; H: 12.86 %; O: 13.13 %.

b) » : » 73.97 %; » 12.54 % 13.49 %.

Medeltal: » 73.99 %; » 12.70 % » 13.31 %.

- 2) *Fraktion 210—223°*₁₀: 0.1287 g gav 0.3527 g CO₂ och 0.1464 g H₂O,

varav erhålles C 74.66 %; H 12.64 %; O 12.70 %.

- 3) *Återstod över 223°*₁₀: 0.1162 g gav 0.3224 g CO₂ och 0.1296 g H₂O

varav erhålles C 75.67 %; H 12.39 %; O 11.94 %.

Härav framgick även, att vår s. k. neutrala del av extraktet (*Ex. B*) icke var enhetlig och ej heller fenolartad, såsom man på grund av dess svår- eller olöslighet i sodalösning men löslig-

het i $\frac{0.5}{n}$ -kalilösning till först kunde antaga; även andra högmolekulära karbonsyror, t. ex. abietinsyra, visa samma förhållande, emedan natriumsalten i närvaro av soda äro mycket svårlösliga. Redan vätehalten hos de tre fraktionerna här ovan

utesluter deras aromatiska karaktär, och deras beständighet mot kaliumpermanganat deras fenolnatur.

Uträknar man nu jämförelsevis sammansättningen för några högre t. ex. följande, fettsyror, så erhållas följande alldeles oväntade resultat:

- för fettsyran 1) C₁₅H₃₀O₂: C 74.38 %; H 12.39 %; O 13.27 %;
2) C₁₆H₃₂O₂: C 75.00 »; H 12.50 »; O 12.50 »;
3) C₁₇H₃₄O₂: C 75.46 »; H 12.80 »; O 11.74 »;

Det är lätt att finna, att talen för dessa syror nära överensstämma med talen för ovanstående vakuumfraktioner 1), 2) och 3). Nu böra vi icke härav sluta, att dessa fraktioner faktiskt skulle innehålla just ifrågavarande fettsyror, vilket endast för syran 2) nämligen *palmitinsyra* är sannolikt, medan de tvenne andra strida mot regeln att de i naturfetter förekommande sådana syror äga jämna koltal. Tvärtom är det i ett dylikt fall att förutse, att vid en enda fraktionering av en mängd på några gram, låt vara i vakuum, blandningar skola erhållas. Om nu myristinsyra¹⁾ och palmitinsyra förekommit i förhållandet 1:4 och stearinsyra i något mindre mängd, så skulle materialet i vakuumfraktionen 180—210°₁₀ lätt återgiva sammansättningen C₁₅H₃₀O₂ och resten över 223° formeln C₁₇H₃₄O₂.

Dessa förutsättningar gjordes ännu sannolikare genom följande analyser av de silversalter, vilka erhöles ur ett tidigare uttaget prov av den odestillerade produkten (*Ex. B*), sedan den blivit upplöst i den nödiga mängden utspädd ammoniak och utfällts med silverniträt i tre fraktioner, medan en i ringa mängd uppträdande gulviolettt förorening²⁾ blivit avlägsnad. De egentliga silversalten I—III uttvättades med vatten och alkohol samt gävo vid analysen följande resultat:

¹⁾ Myristinsyran, vilken för övrigt också tidigare befunnits ingå i extraktet (*Ex.*), blev faktiskt påvisad i den föregående delen av undersökningen.

²⁾ Denna, som påtagligen också innehöll råaromens färgämne, utföll gelatinös och kunde endast med svårighet avsugas från den i hög grad skummande lösningen, och hade den sannolikt någon gemenskap med det tidigare nämnda ringa neutralämnet med samma egenskap.

I. 0.1300 g gav 0.0348 g Ag = 26.77 %.

Ber. för $C_{18}H_{35}O_2Ag$ 27.52 %

II. 0.1358 g gav 0.0407 g Ag = 29.97 %.

Ber. för $C_{16}H_{31}O_2Ag$ 29.75 %

III. 0.0984 g gav 0.0348 g Ag = 35.26 %.

Ber. för $C_{12}H_{25}O_2Ag$ 35.17 %

Silversalten I. och II. tillkomma stearinsyra och palmitinsyra, medan III. skulle hänvisa till laurinsyra.¹⁾

Vi komma nu till den spännande huvudfrågan: var hade smörets egentliga aromsubstans under dessa senare försök blivit avlägsnad? Det hela gör intryck av att den försvunnit under arbetets gång. Visserligen visade de sistnämnda silversalterna en svag men tydlig smördoft, och i den icke obetydliga återstoden 3) efter vakuumdestillationen kunde den svagt skönjas, varemot ett skärpt luktsinne icke ägde någon förmimelse därav i fraktionerna 1) och 2). Att denna aromsubstans visade en anmärkningsvärd beständighet under de många operationer, vari undersökningen sönderfaller, står utom allt tvivel. Detta kunde visserligen föra tanken på att den skulle förekomma i så ytterst små mängder, att den icke kunde substansiellt uppsamlas. Men då inemot 100 kg smör varit under arbete och uppmärksamheten städse varit riktad på densamma och då en del försök flere gånger upprepats, så synes sistnämnda antagande inte vara troligt.

För egen del har jag vid genomgående av de utförliga tidigare arbetsbeskrivningarna kommit till en uppfattning härom, som kunde verka förvånande. Det förefaller nämligen som om antagandet av en smörarom, såsom den ger sig tillkänna för lukt och smak, *i vanlig substantiell mening icke ägde reell grund och endast vore — ett begrepp men ingen verklighet.*

Enligt denna uppfattning skulle smöraromen endast giva sig tillkänna, då de *fria*, mer eller mindre skarpt luktande och

¹⁾ Denna fettsyra har ej förut påvisats i smör, men vid omkristallisering av särskilda produkter ur smöraromen i petroleometer, har jag tvänne gånger kommit till kristaller (glänsande blad) med smältpunkten 44.7° resp. 42—46°, medan laurinsyra smälter vid 43.5°. Dess förekomst måste dock bliva oavgjord.

smakande fettsyror som förekomma i smöret, således kaprin-, kapryl-, kapronsyra samt smörsyra, finnas i särskilt små mängder uppblandade med den ovannämnda minst c:a tusen gånger rikligare, mjuka fettsubstansen, som kvarblir då det vi kallat den ursprungliga smöraromen, (Ex.) extraherats ut med lämpliga lösningsmedel, och vilken fettsubstans, såsom vi angivit, äger en egendomlig smak och obehaglig lukt. Tillför man alltså nämnda fettsyror i *minimal mängd*, så skulle, som jag antager, dessa båda obehagliga smak- och luktförmimmelser kompensera varandra och smöret framträda som bärare av ett lukt- och smakackord i tidigare angiven bemärkelse. Förefinnas åter dessa syror i något större mängd, såsom då smöret genom bakterier eller andra närvarande organismer förr eller senare sönderdelas, så överväger då den uppkommande fettsyresmaken: smöret härsknar. Det kan ifrågasättas, om icke all härskning hos detsamma beror därpå. Men för uppkomsten av den fina aromen hos färskt smör torde väl även vissa glycerider, kanske di- och monoglycerider, förnämligast av lägre fettsyror, vilka i första hand bildas då fettsyror till en början i minimal mängd uppträda, alstra en sammanfattande totalverkan på smak- och luktorganen, ett slags utfyllande ackompagnemang till lukt- och smakackordet. Detta om nämnda glycerider är dock ett antagande som först genom framställning av dylika glycerider kan utronas.

Som bekant är det s. k. parisersmöret smaklöst. I detta skulle därför fullständig jämvikt vara rådande mellan de båda nämnda huvudingredienserna, eller också har mikrosmörfloren ännu icke hunnit i mjölkens fettkulor alstra fria fettsyror i erforderlig mängd utöver denna jämvikt.

Genom ovanstående uppfattning är den möjligheten inte utesluten, att även ytterligt små mängder av andra lukt- och smakämnen, härrörande av kokreaturens utdunstning och luften i ladugården dessutom förekomma i smöret samt även i någon mån deltaga i aromförmimelsen. En av mig år 1915 isolerad ytterst minimal kvantitet av en sådan produkt ur den neutrala smöraromen (Ex. B) ägde ännu för närvarande, då jag för några dagar sedan genomgick de äldre preparaten, en tydlig fakal-lukt.

Det jag haft äran framhålla visar med avseende på det fak-

tum, att det erfordras mycket stora mängder smör för att er- hålla några tiotal gram av det egentliga av en större mängd substanser bestående råmaterialet (Ex.), att resultatet knappast uppmuntrar till andra försök än att syntetiskt framställa mono- och di-glycerider (där dessa ännu icke blivit framställda) av de på lukt- och smaksinnet verksamma fettsyrorna.

Undersökningar över kolväteradikalernas syreaffinitet. III.

Av *Ragnar Lydén*.

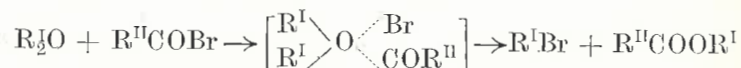
De av *Aschan*¹⁾ år 1916 publicerade försöken, vilka ådagalagt, att etrar vid upphettning med acetyl bromid i slutet rör undergå en spjälkning vid etersyrebindningen, varvid halogensubstituerat kolväte och ättiksyreester bildas, hava senare av förf. till föreliggande uppsats utsträckts till ett antal såväl enkla som blandade etrar, innehållande kolväteradikaler av olikartad kemisk natur²⁾. Som spjälkande agens hava utom acetyl bromid även andra acidyl bromider använts. De försök, som i antydd riktning utförts, hava i de flesta fall lett till positiva resultat och ur de blandade etrarnas förhållande vid spjälkningen har framgått, att reaktionsförloppet giver en tydlig bild av olikartade kolväteradikalens bindningsfasthet vid etersyret.

Ur den spjälkningsreaktion en enkel eter undergår vid behandling med acidyl bromid, kan ingen slutsats dragas rörande den relativa fastheten av den i etern ingående kolväteradikalens bindning med syre. Ett spjälkningsförsök, som givit positivt resultat, utgör blott ett bevis för eterns reaktionsförmåga. Emedan reaktionens angreppspunkt står att söka i etersyret, och syreatomen är underkastad inflytande av de vid densamma bundna kolväteradikalerna, utgör de sistnämndas kemiska natur den faktor, varav eterns mer eller mindre utpräglade reaktionsförmåga är beroende. Beträffande reaktionsmekanismen vid etrars spjälkning synes knappast någon

¹⁾ *Aschan*: Neue Methode zur Aufspaltung der Äther. Öfvers. af Finska Vet.-Soc. Förh. Bd. LVIII, 1915—1916. Afd. A. N:o 13.

²⁾ *Lydén*: Om etrars spjälkning med acidyl bromider. Akad. avhandl. Helsingfors 1925.

annan möjlighet föreligga än att den är betingad av partialvalenser hos etersyret. Under sådana förhållanden kan reaktionen antagas försiggå över en mellanprodukt, i vilken syreatomen med partialvalenser binder acylylbromiden, bildande en förening av oxoniumtypen:



Existensen av en dylik mellanprodukt, vilken, ehuru densamma knappast torde kunna isoleras eller ens med säkerhet påvisas, synes dock sannolik, främst på grund av det faktum att de etrar, vilka överhuvud undergå spjälkning med acylylbromider eller andra lämpliga, därmed jämförbara spjälkande agentia, äro av den art, att de med sådana föreningar, vilka allmänt användas för påvisande av partialaffinitet hos syre, nämligen halogenvätesyror, ferro- och ferricyanvätesyra, perklorisyra m. fl., visat sig äga förmåga att bilda oxoniumföreningar.¹⁾ Sådana etrar däremot, vilka ej äga denna förmåga, undergå överhuvudtaget ej spjälkning varken med acylylbromider eller halogenvätesyror. Det bäst studerade exemplet på en dylik inaktiv eter är difenyleter. Förf.²⁾ har visat, att difenyleter vid upphettning med acetylbromid i slutet rör ej undergår spjälkning vid etersyrebindingen, vilket står i god överensstämmelse med den iakttagelse *Hoffmeister*³⁾ gjort rörande samma föreningsförhållande vid upphettning med jodväte till 250° ty även i detta fall förhöll sig etern intakt. Ytterligare må framhållas, att *Hofmann*⁴⁾ ej lyckats erhålla någon oxoniumförening av difenyleter och perklorisyra.

Ur de hittills erhållna experimentella resultaten har framgått, att de enkla rent alifatiska etrarna äga en avsevärd reaktionsförmåga i det att de lätt spjälkas vid upphettning med acylylbromider i slutet rör. Detta synes främst bero därpå, att de alifatiska kolväteradikalernas bindningsfasthet med

¹⁾ *Friedel*: Bull. Soc. Chim. 1875 sidd. 160 och 241; *Maass o. Morrison*: Am. Ch. Soc. 45 sid. 1675—82 [1923]; *Mc Intosh*: C. 1908, II, sid. 571; *Chretien o. Guinchant*: C. 1903, II sidd. 348 o. 424; *Hofmann*: Ber. 43 sidd. 178 o. 2624 [1910].

²⁾ *Lyden*: Om etrars spjälkning med acylylbromider, Akad. avh. H.fors 1925, sid. 77.

³⁾ *Hoffmeister*: Ber. 3, sid. 747, [1870].

⁴⁾ *Hofmann*: Ber. 43, sid. 2629, [1910].

etersyret ej är så betydande, att den skulle taga i anspråk syrets totalaffinitet utan att i dessa fall etersyret ytterligare äger restaffinitet, varigenom uppkomsten av den för spjälkningsreaktionens skeende erforderliga mellanprodukten kan uppkomma. Etersyrebindingarnas resistens i difenyleter beror utan tvivel på den avsevärda bindningsfasthet fenylgruppen äger med syre, vars totalaffinitet sannolikt tages i anspråk av de båda, vid detsamma bundna fenylradikalerna.

De erfarenheter, som vunnits med avseende å etrars förhållande till acylylbromider och andra därmed jämförbara sura agentia, nämligen halogenvätesyror, visa, att endast de etrar, i vilka kolväteradikalerna äro av den art, att de ej taga syreatomens totalaffinitet i anspråk, vid etersyrebindingen kunna undergå spjälkning med nämnda agentia.

Den spjälkning blandade etrar undergå vid upphettning med acylylbromider i slutet rör, kan teoretiskt försiggå enligt tvänne reaktionsformler:



Emellertid har förf.¹⁾ experimentellt bekräftat, att reaktionen i vissa fall kan vara fullkomligt entydig, eller att densamma, beroende på de i etern ingående kolväteradikalernas kemiska natur, helt och hållet utebliver.

Ett i tvänne riktningar försiggående spjälkningsförlopp kan iakttagas huvudsakligen i det fall, att de vid etersyret bundna radikalerna äro av samma kemiska natur. Ett dylikt förhållande visa de blandade rent alifatiska etrarna, vilkas spjälkningsreaktioner även varit föremål för talrika undersökningar. De flesta av dessa försök hava gått ut på att vinna klarhet i frågan rörande blandade alifatiska etrars spjälkning med halogenvätesyror, främst jodväte och bromväte. De vidlyftigaste undersökningarna i denna riktning hava utförts av *Silva*²⁾ och *Lippert*³⁾ samt *Michael* och *Wilson*⁴⁾. Beträffande

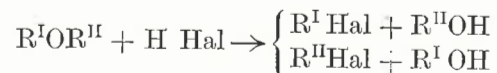
¹⁾ *Lyden*: op. cit.

²⁾ *Silva*: Ber. 8 sidd. 904. 1352 [1875]; Ber. 9, sid. 852 [1876].

³⁾ *Lippert*: Ann. 276, sid. 148, [1893].

⁴⁾ *Michael o. Wilson*: Ber. 39, III, sid. 2569 [1906].

Lipperts undersökningsresultat anse Michael och Wilson de samma vara ytterst osäkra, vilket även på grund av den metodik, som vid undersökningen av reaktionsprodukterna tillämpats, ligger utom allt tvivel. De av Michael och Wilson publicerade resultaten giva vid handen att alkyllradikalernas bindningsenergi med etersyre är av olika fasthet men att reaktionen likväl försiggår enligt de tvänne möjliga likheterna:

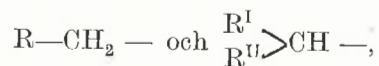


Nämnda författare hava uppställt följande regler för spjälkningsförloppet:

I. »Innehåller etern jämte en vid syre bunden metylgrupp en annan primär eller sekundär alkyl, så bildas företrädesvis metylhalogenid och alkyllkarbinol. Ingår däremot jämte metyl en tertiär alkyl uppkommer företrädesvis metylalkohol och tertiär alkyllhalogenid.

II. Innehåller etern två primära, två sekundära eller en primär och en sekundär alkyl och äro dessa större än metyl, så uppkommer en blandning av de båda alkylernas haloider och karbinoler i ett förhållande, som motsvarar fördelningsprincipen».

Denna av Michael och Wilson åberopande »fördelningsprincip» är naturligtvis beroende av de i etermolekylen ingående kolväteradikalernas bindningsfasthet vid syre och ur de experimentella resultaten framgår att metylgruppen är svagare bunden vid etersyre än grupperingarna

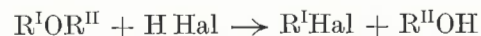


varemot grupperingen $\begin{matrix} R^I \\ R^{II} \\ R^{III} \end{matrix} > C-$ är svagare bunden än metyl,

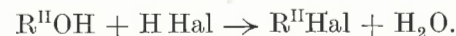
varur således framgår att de tertiära alkylerna i jämförelse med övriga alkyler äga den minsta bindningsfastheten med etersyre.

På grund av det kvantitativa reaktionsförloppet i systemet eter-halogenväte kunna de relativa talvärden beräknas, som numeriskt återgiva kolväteradikalernas bindningsfasthet med

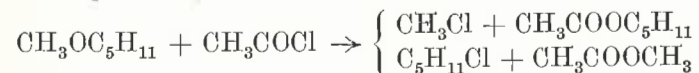
etersyre. Emellertid kan beträffande etrars spjälkning med halogenväte en invändning göras beträffande de erhållna talvärdena för bindningsfastheten, för de i en blandad eter ingående kolväteradikalerna. Att den primära reaktionen består i eterns spjälkning står utom allt tvivel, men den enligt reaktionen



bildade alkoholen kan träda i reaktion med överskjutande halogenväte, varvid alkyllhalogen uppkommer som sekundär produkt:



Ifall dylika, i de båda möjliga riktningarna spjälkbare etrar behandlas med acidylbromider eller andra acidylhalogenider, föreligger icke möjlighet för att en sekundär reaktion skall försiggå, utan de kvantiteter alkyllhalogenid resp. alkylester som primärt vid spjälkningen bildats, kunna till sin mängd analytiskt bestämmas, såvitt de på grund av sina fysikaliska konstanter kunna isoleras från varandra. Försök i denna riktning har utförts av Descudé¹⁾ som iakttog att etrar i närvaro av vattenfri zinkklorid spjälkas av acetylklorid i halogensubstituerat kolväte samt ester. Ett med metylamyleter utfört spjälkningsförsök visade att de båda möjliga spjälkningsreaktionerna ägde rum:



En i de båda möjliga riktningarna försiggående spjälkning har även Kishner²⁾ iakttagit då han upphettat blandade alifatiska etrar med benzoyljodid. Beträffande de i etern ingående alkylernas fördelning anför han, att den kolfattigare alkylen i övervägande mängd bildar jodid, vilket tyder på dess svagare bindningsfasthet med syre.

Förf. till föreliggande uppsats har även underkastat blandade alifatiska etrar spjälkningsförsök med acetylbromid. Undersökningen har omfattat etylisobutyleter³⁾, etylisoamyl-

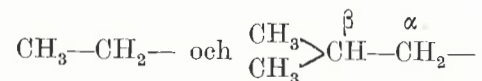
¹⁾ Descudé: C. 1901, I, sid. 1265.

²⁾ Kishner: C. 1909, II, sid. 1132.

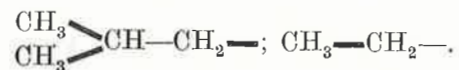
³⁾ Lyden: Om etrars spjälkning med acidylbromider, Akad. avh. H:fors 1925 sid. 52.

eter¹⁾ samt etyl-n-hexyleter (försök N:o 1 i föreliggande uppsats).

Ur försöket med den förstnämnda etern framgick med full tydlighet, att **etylgruppens** bindning med etersyret lättare brytes än **isobutylgruppens** bindning, varur kan dragas slutsatsen, att isobutylgruppen äger större bindningsfasthet med syre. Jämföras atomgrupperingarna:

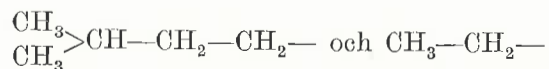


kan man på grund av det experimentella resultatet antaga, att de i isobutylgruppen vid β -kolatomen bundna metylgrupperna på nämnda kolatom utöva ett affinitetskrav, vilket förminskar dess bindningsfasthet med α -kolatomen, vilken genom detta inflytande fastare bindes vid etersyret. I förevärande fall kunde det av *Meerwein*²⁾ använda beteckningssättet för bindningsfastheten tillämpas:



Ur denna formulering skulle vidare framgå, att en kolatoms bindningsförmåga i högre grad tages i anspråk av en metylgrupp än av en väteatom.

Det resultat, som erhållits vid spjälkning av etylisoamyleter med acetyl bromid, har ådagalagt, att isoamylradikalens bindningsfasthet med etersyreatomer är c:a 2.2 gånger större än etylradikalens. Jämföras atomgrupperingarna



borde enligt *Meerweins* formulering av affinitetsfördelningarna i isoamyl- och etylgrupperna enligt skemat



¹⁾ *Lyden*, Finska Kemistsamf. medd. XXXV sid. 27 [1926].

²⁾ Ann. 419, sid. 124 ff. [1919].

ingen avsevärdare differens mellan dessa kolväteradikalers bindningsfasthet med syre kunna observeras. Emellertid bör märkas, att de undersökningar, omfattande bitertiära glykolers, s. k. pinakoners omlagring, vilka bilda grundvalen för *Meerweins* formulering av affinitetsfördelningarna i en kolkedja, ej direkt kunna jämföras med den spjälkning etrar undergå vid behandling med acetylbromider om ock en viss parallellism här kan iakttagas. De undersökningar *Meerwein*, v. *Braun* samt *Skraup* utfört för att vinna klarhet rörande kolväteradikalernas bindningsfasthet med olikartade element skola längre fram i föreliggande uppsats beröras.

Beträffande n-hexyl- och etylgruppernas bindningsfasthet med syre har ur det i denna uppsats relaterade försöket framgått, att den reaktion mellan etyl-n-hexyleter och acetylbromid är dominerande, vid vilken etern spjälkes under bildning av etylbromid och n-hexylacetat. En analytisk undersökning av spjälkningsprodukterna gav vid handen att n-hexylgruppens bindningsfasthet med syre är c:a 1.6 gånger starkare än etylgruppens.

Att erhålla exakta talvärden, vilka skulle återspegla de olika alifatiska kolväteradikalernas relativa bindningsfasthet med syre, är förenat med betydande svårigheter, emedan de bildade reaktionsprodukterna, isynnerhet ifall de i etern förefintliga alkylernas kolhalt med en eller två kolatomer differera från varandra, endast ofullständigt kunna åtskiljas genom destillation. Såsom tillförlitliga resultat kunna endast spjälkningsförsöken med etylisoamyl- resp. etyl-n-hexyleter betraktas, med avseende å de numeriska värdena för de i etrarna förefintliga kolväteradikalernas bindningsfasthet med syre, varemot det försök, som anställdes med etylisobutyleter endast ådagalade, att bindningen mellan isobutylradikal och etersyre är fastare än bindningen mellan etylgrupp och etersyre. Något säkert numeriskt värde för förhållandet mellan nämnda kolväteradikalers bindningsfasthet med syre kunde på grund av försöket ej beräknas.

Såsom ur det ovan sagda framgår, är frågan beträffande de alifatiska kolväteradikalernas relativa bindningsenergi med syre tillsvidare endast i ringa utsträckning undersökt. Att den vid syre bundna kolkedjans struktur härvid spelar den

största rollen, synes ej ens vara underkastad något tvivel. Av allt att döma äro de tertiära kolväteradikalerna svagast bundna, vilket även framgått ur *Michaels* och *Wilson's* eterspjälkningar med halogenväte. Även den omständigheten, att såsom *Butlerow*¹⁾ påvisat, trimetylkarbinol med största lätthet utan uppvärmning reagerar med jodväte under bildning av tertiär butyljodid tyder på att bindningen mellan syre och den tertiära radikalen $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ är lätt uppspjälkbar, medan den mellan primära resp. sekundära alkoholer å ena sidan och jodväte å andra sidan rätt trögt förlöpande reaktionen tyder på en starkare bindningsfasthet mellan syre och resp. kolväteradikaler.

I det föregående har redan antytts, att vissa blandade etrar vid upphettning med acidylbromider uppspjälkas endast enligt den ena möjliga reaktionslikheten, som kan angivas med det allmänna skemat:



Av etrar, som visa detta förhållande må nämnas benzylalkyletrar (metylbenzyl-, etylbenzyl- och n-propylbenzyleter), fenylalkyletrar (etylfenyl-, n-propylfenyl-, n-butylfenyl- och isomylfenyleter), benzylfenyleter, benzyl-o-kresyleter samt trifenylmetylfenyleter²⁾. Beträffande de i ovanuppräknade etrar ingående kolväteradikalerna framgår omedelbart att de äro av avvikande kemisk natur, vilket är egnat att förklara orsaken till det entydiga reaktionsförloppet. Ur detsamma framgår att den ena i etern ingående kolväteradikalens bindningsfasthet med syre är i så hög grad olik den andras, att endast den ena möjliga spjälkningsreaktionen inträffar.

Ett dylikt entydigt förlopp kan närmast jämföras med den reaktion, som inträffar mellan acidylhaloider och alkoholer. Enligt den allmänna reaktionslikheten,



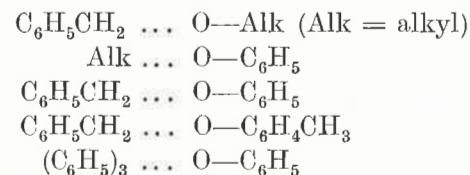
bildas härvid ester och bromväte. Reaktionsförloppet giver vid handen, att alkoholens hydroxylväte lätt reagerar med

¹⁾ *Butlerow*: Ann. 144, sid. 5. [1867]

²⁾ *Lyden*: Om etrars spjälkning med acidylbromider. Akad. avh. H:fors 1925.

acidylhaloidens halogen under bildning av halogenväte varvid den med syreatomen fastare bundna kolväteradikalen i form av alkaxigrupp med acidylgruppen bildar ester. Ur denna omsättning framgår således att kolväteradikalernas bindning vid syre är starkare än vätetets. Såsom ett undantag från denna regel må nämnas trifenylkarbinol, som enligt en undersökning av *Gomberg* och *Davis*¹⁾ med acetylklorid omsättes under bildning av trifenylklormetan, vilket visar, att trifenylmetylgruppens bindning med syre är svagare än vätetets.

Jämföres denna mellan alkohol och acidylhaloid förlöpande omsättning med benzylalkyletrars, fenylalkyletrars, benzylfenyleterns, benzyl-o-kresyleterns och trifenylmetylfenyleterns genom inverkan av acetyl bromid förorsakade spjälkning, vilken, som ovan framhållits, är entydig, kan man iakttaga en genomgående parallellism såtillvida, att vissa kolväteradikaler i nämnda eterkombinationer, i likhet med hydroxylgruppens väte i alkoholer, förete en utpräglad försvagad bindning med syreatomen. Med avseende fäst vid ovannämnda etrars spjälkning med acidylbromider, kan den försvagade bindning, som vid reaktionen spränges lämpligast betecknas på följande sätt genom en punkterad linje:

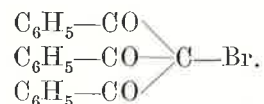


Benzylradikalens exceptionellt lätta avspjälkbarhet från etersyret kan, som av förf. tidigare experimentellt bekräftats, iakttagas vid spjälkning av benzylalkyletrar med acetyl bromid. Denna effekt framkallas med största sannolikhet av det affinitetskrav fenylgruppen utövar på den vid syre bundna metylengruppens kolatom, vilken genom detta inflytande så svagt förmår binda etersyret, att dess bindningsfasthet, till och med i jämförelse med de relativt lätt avspjälkbare alkylradikalerna, ej alls kan göra sig gällande.

På liknande grunder synes trifenylmetylgruppens försva-

¹⁾ *Gomberg* och *Davis*: Ber. 36, sid. 3924 [1903].

gade bindning med etersyre kunna förklaras och det är allmänt bekant, att nämnda radikals bindingsfasthet med övriga element (Cl, Br, C) är synnerligen obetydlig. Detta sakförhållande, som ytterligare bekräftas av existensen av den fria radikalen trifenylmetyl, beror otvivelaktigt på att de tre vid samma kolatom bundna fenylgrupperna till största delen taga kolatomens bindingsförmåga i anspråk, varigenom dess fjärde valensenhetsenhet endast svagt framträder. Att de direkt bundna fenylgrupperna åstadkomma denna försvagning av kolets fjärde valensenhetsenhet framgår ur det faktum, som *Werner*¹⁾ iakttagit rörande bromatomens bindingsfasthet i tribenzoylbrommetan,



I motsats till förhållandet hos trifenylbrommetan, där brom ytterst lätt utbytes mot annan substituent, så t. ex. mot oxietylgrupp vid kokning i alkohollösning, är bromatomen i tribenzoylbrommetan relativt fast bunden och kan endast med svårighet utbytas mot andra atomer och atomgrupper, detta synbarligen beroende därpå, att fenylgruppernas inflytande sträcker sig till de vid dem bundna karbonylerna, vilka i sin tur icke i högre grad förmå försvaga bindningen mellan kol och brom i gruppen $\equiv\text{C}-\text{Br}$.

Ytterligare må framhållas, att *Gomberg och Davis*²⁾ vid behandling av trifenylmetyletyleter med acetylklorid observerat att etern kvantitativt spjälkes i trifenylklormetan och etylacetat, varur framgår att etylgruppens bindingsfasthet överträffar trifenylmetylradikalens.

De etrar, vilka innehålla fenylgrupp direkt bunden vid etersyre och vilka utom fenylgruppen innehålla en annan kolväte-radikal med från fenylgruppen avvikande kemisk karaktär såsom exempelvis alkyl, benzyl och trifenylmetyl, spjälkas av acetylbromider undantagslöst så, att fenoxigruppen med acetylradikalen bildar fenylacetat medan den andra i etern ingående kolväteradikalen förenas med brom. Fenoxigruppen utgör följaktligen en synnerligen resistent grupp, ur vilken om-

¹⁾ *Werner*: Ber. 39, sid. 1289 [1906].

²⁾ *Gomberg och Davis*: Ber. 36, sid. 3925 [1903].

ständighet man kan sluta sig till en avsevärd bindingsfasthet mellan fenylgrupp och syre. Denna resistens hos fenoxigruppen framträder även däri, att fenolhydroxylen endast med svårighet ersättes av klor genom inverkan av fosforpentaklorid. Fosfortriklorid åstadkommer överhuvudtaget ingen substitution av hydroxylgruppen, utan omsättningen förlöper under klorväteutveckling och reaktionsprodukterna utgöras av kloriderna av monofenyl- resp difenylfosfit ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OPCl}_2$ och $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PCL}$) samt trifenylfosfit ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$), i vilka föreningar fenoxigruppen föreligger oförändrad.¹⁾

Tidigare har framhållits, att ur det positiva förloppet av ett spjälkningsförsök vid vilket reaktionskomponenterna utgöras av en enkel eter och acetylbromid, kännedom om den i etern ingående kolväteradikalens relativa bindingsfasthet med syre i förhållande till andra kolväteradikaler ej kan erhållas, vilket däremot tydligt framgår vid kvantitativ undersökning av en blandad eters spjälkningsprodukter, förutsatt att etern reagerar enligt de tvenne möjliga spjälkningslikheterna. Föreligger däremot det fall, att en blandad eter innehåller tvenne kolväteradikaler, vilka under bestämda betingelser visat sig avspjälkbare från etersyret men vilka i den föreliggande kombinationen reagera uteslutande enligt den ena möjliga spjälkningslikheten, vilket, som tidigare nämnts, är fallet med benzylalkyletrarna, bör en komparation av dessa kolväteradikalens bindingsfasthet anställas med användande av en annan metodik än den, vilken baserar sig på spjälkning av den blandade etern. Till lösandet av denna fråga synes den av förf. tidigare prövade metoden bidra, vid vilken det reagerande systemet utgöres av tvenne enkla etrar och acetylbromid i molförhållandet 1 : 1 : 1.²⁾ I detta fall konkurrera eterkomponenterna i det reagerande systemet, varvid självfallet den eter, vars kolväteradikaler utöva det minsta affinitetskravet på syreatomen, äger den största reaktionsförmågan och på grund härav i övervägande molär kvantitet undergår spjälkning. Genom undersökning av de under nämnda betingelser bildade reaktionsprodukternas mängd kan följaktligen kännedom om etrarnas

¹⁾ Ann. 218, sid. 87 [1883]

²⁾ *Lyden*: Finska Kemistsamf. Medd. XXXV, sid. 20. [1926].

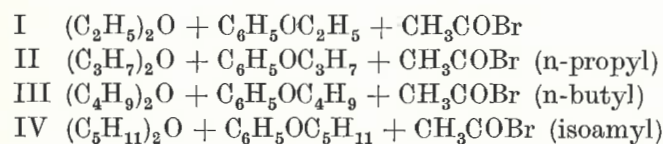
relativa reaktionsförmåga och kolväteradikalernas bindningsenergi med etersyret erhållas.

Det molära förhållandet mellan de ur resp. etrar bildade spjälkningsprodukterna angiver direkt komponenternas relativa reaktionsförmåga. Det inversa värdet återger självfallet förhållandet mellan resp. kolväteradikalens bindningsfasthet vid syre. Resultaten av dylika försök med enkla alifatiska etrar har förf. i en tidigare publicerad uppsats relaterat. Som undersökningsobjekt användes dock endast tvenne etrar nämligen etyleter och isoamyleter. På grund av att denna metod prövats blott med nämnda komponenter kan inga längre gående slutsatser dragas, beträffande eventuella regelbundenheter hos de till metanserien hörande envärda kolväteradikalernas bindningsfasthet med syre.

Det försök, som i föreliggande uppsats relateras (försök N:o 2) har anställts med syfte att erhålla kännedom om förhållandet mellan etyl- och benzylgruppernas bindningsfasthet med syre. Emedan såsom tidigare påvisats, etylbenzyleter av acetylbromid uteslutande spjälkes under bildning av benzylbromid och etylacetat, tillämpades ovannämnda kombinerade spjälkningsmetod, varvid reaktionskomponenterna utgjordes av etyleter, dibenzyleter och acetylbromid i molförhållandet 1 : 1 : 1. Resultatet av försöket ådagalade, att båda komponenterna spjälktes. Ur de analytiska data, som vid reaktionsproduktens kvantitativa undersökning erhöles, beräknades att förhållandet mellan etyleterns och dibenzyleterns reaktionsförmåga utgör 1 : 9.75 varur framgår att såvida bindningsfastheten mellan etylgrupp och syre betecknas med talet 1 den samma mellan benzylgrupp och syre bör återgivas med jämförelsetalet 0.102.

Den kombinerade spjälkningsmetoden prövades vidare med reaktionssystem, innehållande såsom komponenter fenylalkyleter jämte en enkel eller blandad alifatisk eter. Emedan ett reaktionssystem bestående av molära mängder acetylbromid, en enkel alkyleter, och en fenylalkyleter, vari alkylen är identisk med den i den enkla etern föreliggande alkylen, visade ett förlopp, där en tydligt avtagande reaktionsförmåga hos den aromatisk-alifatiska eterkomponenten kan iakttagas, ju högre kolhalt alkylen äger, synes detta giva vid handen att en kol-

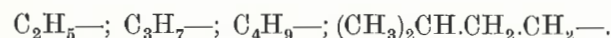
rikare alkyl minskar reaktionsförmågan hos fenylalkyletern. Försök av denna art hava av förf. tidigare offentliggjorts¹⁾ och hava följande kombinationer studerats:



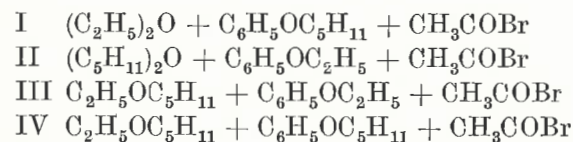
Betecknas reaktionsförmågan hos den enkla alifatiska etern med talet 1, angiva nedanförda förhållanden den molära reaktionsförmågan hos systemets komponenter:

I	$(C_2H_5)_2O/C_6H_5OC_2H_5$	1 : 1
II	$(C_3H_7)_2O/C_6H_5OC_3H_7$	1 : 0.75
III	$(C_4H_9)_2O/C_6H_5OC_4H_9$	1 : 0.61
IV	$(C_5H_{11})_2O/C_6H_5OC_5H_{11}$	1 : 0.53

Denna, med stigande kolhalt hos alkylen stegvis avtagande reaktionsförmåga hos fenylalkyletern bör närmast tydas så att de alifatiska kolväteradikalernas bindningsfasthet med syre tilltager i serien:



I jämförelse med denna regelbundna försöksserie äro resultaten av spjälkningsförsöken med nedanförda kombinationer fullkomligt överraskande.



För komponenternas molära reaktionsförmåga beräknades ur de experimentella resultaten följande värden:

I	$(C_2H_5)_2O/C_6H_5OC_5H_{11}$	1 : 0.01
II	$(C_5H_{11})_2O/C_6H_5OC_2H_5$	1 : 0.09
III	$C_2H_5OC_5H_{11}/C_6H_5OC_2H_5$	1 : 0.85
IV	$C_2H_5OC_5H_{11}/C_6H_5OC_5H_{11}$	1 : 0.18

¹⁾ *Lydén*: Undersökningar öfver kolväteradikalernas syreaffinitet II, Finska Kemistsamf. Medd. XXXVII sid. 74 [1928]

Ur anförda fakta framgår med full tydlighet, att reaktionssystemets eterkomponenter på varandras reaktionsförmåga utöva ett i högsta grad framträdande inflytande enligt de regler förf. tidigare uttalat.¹⁾

Att en fenylalkyleter skulle äga en reaktionsförmåga, jämförbar med en rent alifatisk eters, förefaller högst osannolikt då man tager i betraktande fenylgruppens avsevärda affinitetskrav, vilket tvärtom i högsta grad kunde väntas nedsätta densamma. Att detta är fallet framgår även ur försöken med kombinationerna etyleter-isoamylfenyleter-acetylbromid och isoamyleter-fenetol-acetylbromid. Granskas däremot de fall, i vilka reaktionskomponenterna utgöras av en dialkyleter och en fenylalkyleter, vars alkyl är identisk med den alifatiska eterkomponentens kolväteradikal, finner man att komponenternas reaktionsförmåga ej företer någon mera avsevärd differens. Med beaktande av detta sakförhållande torde det vara riktigtast att uttala påståendet, att den rent alifatiska eterkomponenten ökar reaktionsförmågan hos en fenylalkyleter, vars alkyl är identisk med den alifatiska eters kolväteradikal. Orsaken till denna effekt är tillsvidare okänd.

För att erhålla kännedom om det inflytande inträdet av en substituent utövar på eters reaktionsförmåga, hava försök utförts med nedanförda kombinationer:

Etyleter + β -brometylfenyleter + acetylbromid
 Etyleter + p-bromfenetol + acetylbromid
 Etyleter + p-nitrofenetol + acetylbromid.

Dessa försök erbjuda ett rätt stort intresse, då de substituerade fenyletrarna, som här underkastats försök, utgöra direkta derivat av fenetol. Såsom ur de tidigare anförda undersökningarna framgår, erhålles vid kombinerat spjälkningsförsök med systemet fenetol-etyleter-acetylbromid som resultat, att vardera eterkomponenten reagerar i lika molär kvantitet.

Bromsubstitution i β -ställning i fenetolens etylgrupp synes enligt det anställda försöket (N:o 3 b) utöva ett sådant inflytande på eters reaktionsförmåga att densamma i konkurrens med etyleter ej alls förmår göra sig gällande, ty en spjälkning

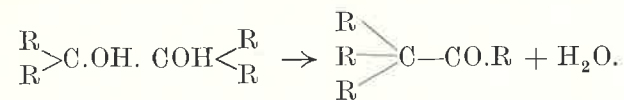
¹⁾ Finska Kemistsamf. Medd. XXXVII, sid. 55—56 [1928].

av β -brometylfenyleter kunde ej påvisas. Att β -brometylfenyleter kan undergå en spjälkning med acetylbromid konstaterades genom särskilt försök (N:o 3 a). Ehuru resultatet utföll positivt, tyder dock omsättningsprocenten på en svagt utpräglad reaktionsförmåga hos nämnda eter.

Inträder däremot brom som substituent i fenetolens benzolkärna i p-ställning, utövar även denna substitution ett inflytande i den riktning att eters relativa reaktionsförmåga nedtryckes. Inflytandet är dock i detta fall rätt obetydligt, såsom ett med systemet etyleter-p-bromfenetol-acetylbromid utfört spjälkningsförsök (N:o 4) visar. Betecknas etyleterns reaktionsförmåga med 1 erhålles ur försöksresultaten för p-bromfenetol värdet 0.58.

Ifall nitrogrupp införes som substituent i p-ställning i fenetolmolekylens benzolkärna, visar det sig, att eters reaktionsförmåga i konkurrens med etyleter i betydligt mindre grad kan göra sig gällande. Ett kombinerat spjälkningsförsök, vid vilket reaktionskomponenterna utgjordes av p-nitrofenetol, etyleter och acetylbromid (N:o 5), gav nämligen vid handen att etyleterns reaktionsförmåga förhåller sig till p-nitrofenetolens som talen 1 : 0,2.

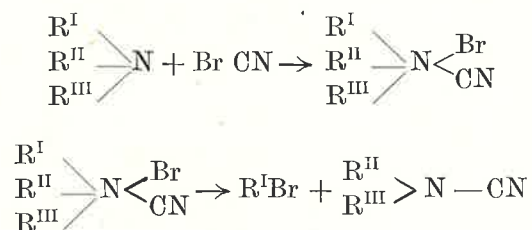
Ett visst intresse erbjuder en jämförelse av de vid eters spjälkning vunna erfarenheterna med de resultat, som erhållits vid undersökning av olikartade kolväteradikalers bindingsfasthet vid kol, kväve, svavel och arsenik. För att erhålla kännedom om olika kolväteradikalers bindingsfasthet vid kol, har *Meerwein*¹⁾ studerat den omlagring, de dubbelt tertiära glykolerna, pinakoner undergå. Det är allmänt bekant att dessa föreningar vid behandling med sura agentia undergå en s. k. pinakolinomlagring under vattenavspjälkning och bildning av en keton. Utan avseende å de uppkommande mellanprodukterna kan reaktionen skematiskt återgivas med likheten



Ur de försök *Meerwein* anställt med symmetriska pinakoner av den allmänna sammansättningen

¹⁾ *Meerwein*: Ann. 419, s. 121 [1919].

arbetare begagnat sig av den s. k. bromcyanmetoden. Denna baserar sig på, att tertiära aminer, tioetrar och tertiära arsiner med bromcyan, bilda additionsderivat, vilka sönderfalla, varvid den ena sönderfallskomponenten består av bromsubstituerat kolväte. Den kolväteradikal, som bildar sistnämnda förening, lösgöres följaktligen och äger en mindre utpräglad bindingsfasthet. Som exempel må anföras den allmänna reaktionslikheten för omsättningen mellan en tertiär amin och bromcyan:



För olika kolväteradikalers bindingsfasthet vid kväve svavel och arsenik anföras v. Braun och Moldaenke följande serier:

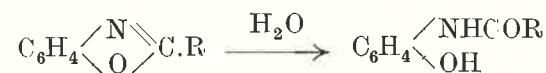
	<u>N</u>	<u>S</u>	<u>As</u>
Ökad bindingsfasthet ↓	CH ₃ ·CH:CH·CH ₂ —	C ₆ H ₅ ·CH ₂ —	CH ₃ —
	CH ₂ :CH·CH ₂ —	CH ₂ :CH·CH ₂ —	C ₂ H ₅ —
	C ₆ H ₅ ·CH ₂ —	CH ₃ —	C ₃ H ₇ —
	CH ₃ —	C ₂ H ₅ —	C ₄ H ₉ —
	C ₂ H ₅ —	C ₃ H ₇ —	C ₆ H ₅ —
	CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ —	C ₄ H ₉ —	
	(CH ₃) ₂ CH—		
	C ₄ H ₉ —		
	C ₆ H ₅ —		

Dessa serier visa en genomgående överensstämmelse med hänsyn till den ordningsföljd i vilken kolväteradikalernas bindingsfasthet ökas. Undantag bildar endast ordningsföljden beträffande benzyl- och allylradikalernas bindingsfasthet med kväve å ena och svavel å andra sidan.

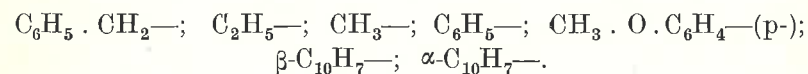
Skraup¹⁾ har genom att undersöka benzoxazolderivats, genom inverkan av syror förorsakade uppspjälkning av oxazol-

¹⁾ Skraup: Ann. 419. sid. 1 [1922]; Ber. 55 sid. 1080, [1922].

ringen kommit till resultatet, att bindingsfastheten hos den kolväteradikal, som inträtt som substituent vid den närmast syreatomen befintliga kolatomen, utövar ett stort inflytande på den hastighet, varmed uppspjälkningen enligt likheten



försiggår. Ifall radikalen R utövar ett stort affinitetsanspråk på den kolatom vid vilken densamma är bunden, bör självfallet bindningen mellan kol och syre vara försvagad vilket framträder i en lätt försiggående uppspjälkning, varemot en kolväteradikal, vars affinitetsanspråk är litet, framkallar motsatt effekt. På grundvalen av sina undersökningar har Skraup efter stigande bindingsfasthet ordnat ett antal kolväteradikaler i följande serie:

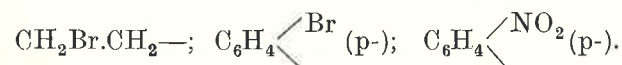


De resultat, som erhållits beträffande kolväteradikalers bindingsfasthet med syre genom användande av de olika i det föregående relaterade, vid etrars spjälkning med acidylbromider tillämpade metoderna, visa att bindingsfastheten i detta fall närmast kan jämföras med de av J. v. Braun vunna erfarenheterna över kolväteradikalers bindingsfasthet med kväve, svavel och arsenik.

På grundvalen av de experimentella resultaten av eterspjälkningarna kunna efter stigande bindingsfasthet med syre följande serier kolväteradikaler uppställas:

- I. C₆H₅·CH₂—; C₂H₅—; C₃H₇—(n); C₄H₉—(n); C₅H₁₁—(iso); C₆H₅—.
- II. C₂H₅—; C₆H₁₃—(n); C₅H₁₁—(iso).
- III. (C₆H₅)₃C—; C₂H₅— samt högre alkyler; C₆H₅—.

Substituerade kolväteradikaler:

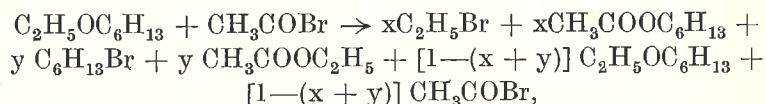


De osubstituerade kolväteradikalerna hava ordnats i tre serier av den orsak, att jämförelse mellan n-hexylgrupp och andra alkylter än etylgrupp saknas, men ur försöken med etyl-n-hexyleter och etylisoamyleter framgår att hexylgruppens bindningsfasthet med syre är mindre än isoamylgruppens. Vidare har ej heller förhållandet mellan trifenylmetylgruppens och benzylgruppens bindningsfasthet med syre varit föremål för undersökningar.

Experimentella resultat.

1. Etyl-n-hexyleter — acetylbromid.

14.6 gr etyl-n-hexyleter och 15.2 gr acetylbromid (molförhållande 1 : 1) upphettades i slutet rör i bombugn till 180° i 15 timmars tid. Emedan uppsjälkningen teoretiskt kan försiggå enligt likheten,



och reaktionsprodukterna sålunda kunna utgöras av etylbromid (kp. 38°), etylacetat (kp. 77°), n-hexylbromid (kp. 155.5°) samt n-hexylacetat (kp. 169°), upptogs vid destillation följande fraktioner:

I	→ 100°	9.08 gr
II	100°—170°	17.70 »

Destillationsförlusten utgjorde 3.02 gr och utgjordes sannolikt av n-hexylacetat, som äger den högsta kokpunkten av de i reaktionsprodukten ingående föreningarna.

Emedan spjälkningsförloppet med avseende å de i etern befintliga kolväteradikalernas kvantitativa fördelning framgår ur en bestämning av de vid reaktionen bildade alkylbromidernas mängder, undersöktes fraktion I endast med avseende å etylbromid och oförändrad acetylbromid samt fraktion II likaledes med avseende å n-hexylbromid och oförändrad acetylbromid.

Bestämning av oförändrad acetylbromid.

Fraktion I. Av fraktionen avvägdes 0.5528 gr, som behandlades med vatten. Den sålunda erhållna blandningen erfordrade för neutralisation 1.75 cm³ 0.2597-n kaliumhydroxidlösning, motsvarande 0.028 gr acetylbromid, vars halt i fraktionen härur beräknas till 5.05 %.

Fraktion II. 0.584 gr av fraktionen uppblandades med vatten. Denna blandning erfordrade för neutralisation 3.45 cm³ 0.2597-n kaliumhydroxidlösning, som beräknas motsvara 0.0551 gr acetylbromid. Fraktionens halt av oförändrad acetylbromid utgör således 9.43 %.

Bestämning av total halogenhalt.

Fraktion I. 0.2555 gr av fraktionen gav vid analys enligt Carius 0.3425 gr silverbromid. Den i fraktionen ingående oförändrade acetylbromiden beräknas motsvara 0.0197 gr silverbromid. Återstoden, 0.3228 gr Ag Br, beräknad med avseende å etylbromid, motsvarar 0.1874 gr av denna förening, varav fraktionen följaktligen innehöll 73.34 %.

Fraktion II. Vid analys enligt Carius erhöles ur 0.1172 gr av fraktionen 0.061 gr silverbromid, varav 0.0134 gr beräknas motsvara den i fraktionen ingående halten av acetylbromid. Återstoden silverbromid, 0.0476 gr, motsvarar 0.0413 gr n-hexylbromid, varav fraktionen följaktligen innehöll 35.24 %.

Ur ovan anförda analytiska data beräknas, att fraktion I innehåller 6.659 gr etylbromid samt fraktion II 6.243 gr n-hexylbromid. Det molära förhållandet mellan de totala kvantiteterna etylbromid och n-hexylbromid utgör följaktligen 1 : 0.619, varur framgår att medan 1 mol etyl-n-hexyleter spjälkts under bildning av etylbromid och n-hexylacetat, hava 0.619 moler av samma eter reagerat under bildning av n-hexylbromid och etylacetat. Ur detta sakförhållande kan den slutsatsen dragas, att n-hexylgruppen är starkare bunden vid etersyre än etylgruppen. Bindningsfastheten för nämnda grupper vid etersyreatomer kan numeriskt återgivas med proportionalitetstalen $\text{C}_2\text{H}_5\text{—} : \text{C}_6\text{H}_{13}\text{—} = 1 : 1.616$.

2. Etyleter — dibenzyleter — acetylbromid.¹⁾

I syfte att erhålla kännedom om förhållandet mellan etyl- och benzyldikalernas bindningsfasthet med syre utfördes ett kombinerat spjälkningsförsök, varvid reaktionskomponenterna utgjordes av ekvimolära kvantiteter etyleter, dibenzyleter och acetylbromid. För försöket avvägdes 13.7 gr dibenzyleter, 5 gr etyleter och 8.5 gr acetylbromid, som upphettades i slutet rör i bombugn till 150° under 8 timmars tid.

Ett prov av den erhållna reaktionsprodukten behandlades med vatten, varvid det visade sig att blandningen reagerade fullkomligt neutralt. Den ursprungligen tillsatta acetylbromiden hade sålunda till hela sin kvantitet deltagit i omsättningen.

Vid destillation uppdelades reaktionsprodukten i följande fraktioner:

I	→ 100°	4.69 gr
II	100°—210°	15.10 »

Destillationsförlusten utgjorde 7.41 gr och bestod synbarligen av benzylacetat (kp. 206°) samt oförändrad dibenzyleter. En kvantitativ undersökning av reaktionsförloppet är emellertid oberoende av denna substansförlust, emedan de vid spjälkningen bildade bromidernas mängder möjliggöra en kalkyl av de proportioner i vilka eterkomponenterna deltaga i reaktionen. Att de totala kvantiteterna etylbromid (kp. 38°) och benzylbromid (kp. 198°) överdestillerat inom fraktionernas temperaturgränser torde kunna anses vara högst sannolikt. Emedan reaktionsprodukten påvisats vara fri från oförändrad acetylbromid, analyserades fraktionerna med avseende å total bromhalt, varvid bromhalten i fraktion I beräknades härröra ur etylbromid och bromhalten i fraktion II ur benzylbromid.

Fraktion I. En brombestämning enligt Carius gav som resultat, att fraktionen innehöll 6.6 % brom, motsvarande 9.00 % etylbromid. Totalmängden i fraktionen ingående etylbromid utgör följaktligen 0.422 gr.

Fraktion II. Vid brombestämning enligt Carius visade sig

¹⁾ För detta försök har stud. Antti Auterinen utfört det experimentella arbetet, vilket med tacksamhet omnämnes.

fraktionen innehålla 20.00 % brom, som motsvarar en halt av 42.75 % benzylbromid. Fraktionens totalmängd benzylbromid utgör således 6.455 gr.

De anförda kvantiteterna etylbromid och benzylbromid, som vid reaktionen bildats, giva vid handen att det molära förhållandet mellan uppspjälkt etyleter och uppspjälkt dibenzyleter är 1 : 9.75. Det inversa värdet, som numeriskt återger förhållandet mellan etyl- och benzyldikalernas bindningsfasthet med syre utgör 1 : 0.102.

Försöket visar, att dibenzyleter vad reaktionsförmågan beträffar är betydligt överlägsen etyleter, vilket även kan förutses på grund av den lätthet, varmed benzyldikalen avspjälkes från etersyret i benzyldikalyletrar.

3. β-Brometylfenyleter — etyleter — acetylbromid.

a. För att konstatera huruvida β-brometylfenyleter undergår omsättning med acetylbromid, avvägdes 15.9 gr av nämnda eter som jämte 9.7 gr acetylbromid upphettades i tillsmält rör i bombugn till 140° under 12 timmars tid. Reaktionsprodukten, som till färgen var mörkbrun, underkastades destillation, varvid det destillat som övergick vid en temperatur, understigande 150° upptogs. Härvid erhöles en fraktion av 9.9 gr vikt. Då emellertid fraktionen visade sig innehålla en betydande mängd oförändrad acetylbromid behandlades densamma med vatten och kall natriumkarbonatlösning, avseparerades och torkades med vattenfri kalciumklorid. Den på detta sätt erhållna vätskan, som ägde den för etylenbromid karaktäristiska lukten, vägde 6.55 gr. Vid analys enligt Carius erhöles ur 0.2028 gr av denna vätska 0.3962 gr silverbromid.

Beräknat för C ₂ H ₄ Br ₂	85.1 % Br
Funnet	83.2 % Br

Att den erhållna reaktionsprodukten utgjordes av etylenbromid, konstaterades ytterligare genom bestämning av kokpunkten, varvid som resultat erhöles kp. 130°—131°. β-Brometylfenyletern hade följaktligen av acetylbromid uppspjälkts enligt likheten:



b. För undersökning av förhållandet mellan den relativa reaktionsförmågan hos etyleter och β -brometylphenyleter upphettades en blandning innehållande 6.56 gr. etyleter, 17.8 gr β -brometylphenyleter och 10.9 gr acetylbromid i slutet rör i bombugn till 140° i 12 timmars tid. Ur reaktionsprodukten upptogs vid destillation följande fraktioner:

I $\rightarrow 80^\circ$ 13.4 gr
 II 80° — 150° 2.95 »

De erhållna fraktionerna undersöktes med avseende å oförändrad acetylbromid varjämte en bestämning enligt Carius för utrönande av fraktionernas totala bromhalt utfördes.

Bestämning av oförändrad acetylbromid.

Fraktion I. 0.9864 gr av fraktionen uppblandades med vatten, varpå blandningen neutraliserades med 1.4 cm^3 0.1754-n kaliumhydroxidlösning, motsvarande 0.0151 gr acetylbromid. Fraktionens halt av nämnda förening utgör alltså 1.53 %.

Fraktion II. 0.3366 gr av fraktionen uppblandades med vatten och den erhållna blandningen neutraliserades med 1.55 cm^3 0.1754-n kaliumhydroxidlösning. Denna volym motsvarar 0.0167 gr acetylbromid, vars halt i lösningen härur beräknas till 5.00 %.

Bestämning av total bromhalt.

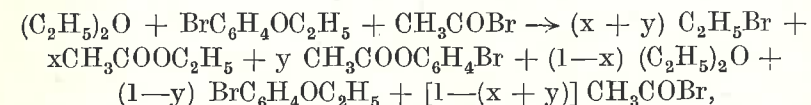
Fraktion I. 0.2071 gr av fraktionen gav vid analys enligt Carius 0.2324 gr silverbromid. Fraktionens halt av acetylbromid beräknas motsvara 0.0049 gr silverbromid, medan resten 0.2275 gr, beräknad med avseende å etylbromid motsvarar 0.132 gr av nämnda förening, vars halt i fraktionen således utgör 63.74 %.

Fraktion II. 0.1309 gr av fraktionen gav vid analys enligt Carius 0.0086 gr silverbromid. Den i fraktionen ingående halten acetylbromid beräknas motsvara 0.010 gr silverbromid, varur framgår, att fraktionen ej innehöll andra bromhaltiga substanser än den titrimetriskt bestämda oförändrade acetylbromiden.

Ovananförda analytiska data visa på grund av frånvaron av etylenbromid i fraktion II att β -brometylphenyleter som konkurrerande reaktionskomponent med etyleter ej i analytiskt påvisbar mängd uppsjälkts av acetylbromid. Emedan, såsom tidigare visats, någon differens mellan reaktionsförmågan hos eterkomponenterna i reaktionssystemet etyleter — fenetol — acetylbromid ej kunnat konstateras och då β -brometylphenyleter utgör ett direkt bromsubstitutionsderivat av fenetol, synes den faktor, varav den nedsatta reaktionsförmågan hos β -brometylphenyleter är betingad, utgöras av den i etylgrupp som substituent inträdda bromatomen.

4. Etyleter—p-bromfenetol—acetylbromid.

7.07 gr etyleter, 19.2 gr p-bromfenetol och 11.75 gr acetylbromid upphettades i slutet rör i bombugn till 175° i 12 timmars tid. Emedan den i systemet förlöpande spjälkningsreaktionen enligt likheten:



kan giva upphov åt etylbromid, bildad ur de båda eterkomponenterna, etylacetat, bildat genom spjälkning av etyleter samt p-bromfenylacetat ur p-bromfenetol, upptogs vid destillation endast den fraktion, som överdestillerade under 110° och vilken antogs innehålla de totala mängderna av de vid spjälkningen uppkomna etylföreningarna, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ och $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Den på detta sätt erhållna fraktionen vägde 17.3 gr.

För att erhålla kännedom om det kvantitativa spjälkningsförloppet underkastades fraktionen analytisk undersökning med avseende å de i densamma befintliga mängderna etylbromid, etylacetat och oförändrad acetylbromid.

Bestämning av oförändrad acetylbromid.

0.5551 gr av fraktionen försattes med vatten, varefter den sålunda erhållna blandningen neutraliserades med 2.1 cm^3 0.1754-n kaliumhydroxidlösning. Härur beräknas, att den av-

vägda kvantiteten substans innehöll 0.0227 gr acetylbromid, motsvarande en halt av 4.08 %.

Bestämning av total bromhalt.

0.130 gr av fraktionen gav vid analys enligt Carius 0.122 gr silverbromid, varav 0.0081 gr beräknas motsvara den i fraktionen ingående halten av oförändrad acetylbromid. Återstoden, 0.1139 gr silverbromid, beräknad med avseende å etylbromid motsvarar 0.0661 gr av denna förening, vars halt i fraktionen utgjorde 50.9 %.

Förtvålning.

0.5309 gr substans förbrukade vid förtvålning 25.1 cm³ 0.1754-n kaliumhydroxidlösning, varav 2.0 cm³ beräknas åtgå till neutralisation av i fraktionen förefintlig acetylbromid samt 14.16 cm³ till förtvålning av etylbromid. Den återstående volymen 8.94 cm³ beräknas motsvara 0.1381 gr etylacetat, vars halt i fraktionen alltså utgör 26.01 %.

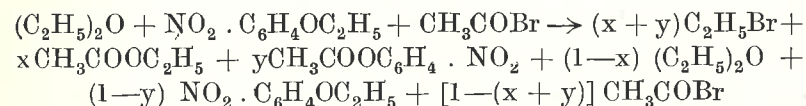
Den vid reaktionsproduktens destillation till 110° upptagna, 17.3 gr vägande fraktionen innehöll enligt ovanrelaterade analytiska data

8.806 gr etylbromid
4.500 » etylacetat

Av dessa reaktionsprodukter uppkommer etylbromid såväl vid spjälkning av etyleter som vid spjälkning av p-bromfenetol, medan etylacetat härrör endast ur uppspjälkt etyleter. Det molära förhållandet mellan de anförda kvantiteterna etylbromid och etylacetat beräknas utgöra 1.58 : 1. Emedan etyleter vid spjälkning med acetylbromid giver upphov åt ekvimolekylära mängder etylbromid resp. -acetat, framgår ur försöksresultatet att den relativa reaktionsförmågan hos p-bromfenetol utgör 0.58 då etyleterns reaktionsförmåga betecknas med talet 1, vilket ådagalägger att bromsubstitution i p-ställning i fenetolens benzolkärna åstadkommer en minskning av reaktionsförmågan hos nämnda eter.

5. Etyleter—p-nitrofenetol—acetylbromid.

8.7 gr etyleter, 19.6 gr p-nitrofenetol och 14.45 gr acetylbromid upphettades i slutet rör i bombugn till 170° i 12 timmars tid. Emedan den enligt likheten,



inom reaktionssystemet försiggående spjälkningen kan leda till bildning av etylbromid ur de båda eterkomponenterna samt etylacetat ur etyleter och p-nitrofenylacetat ur p-nitrofenetol, upptogs vid destillation den under 110° kokande fraktionen, vilken antogs innehålla totalmängderna av den vid reaktionen bildade etylbromiden och det samtidigt bildade etylacetatet. Denna fraktion, vars vikt utgjorde 18.95 gr, undersöktes med avseende å däri ingående etylbromid och etylacetat samt oförändrad acetylbromid.

Bestämning af oförändrad acetylbromid.

0.9767 gr av fraktionen uppblandades med vatten, varefter blandningen neutraliserades med 3.9 cm³ 0.1754-n kaliumhydroxidlösning. Denna volym motsvarar 0.042 gr acetylbromid och härur beräknas att fraktionen innehöll 4.30 % av nämnda förening.

Bestämning av total bromhalt.

Vid analys enligt Carius gav 0.1942 gr av fraktionen 0.1778 gr silverbromid, varav 0.013 gr motsvarar fraktionens halt av oförändrad acetylbromid. Återstoden, 0.1648 gr silverbromid beräknad med avseende å etylbromid giver 0.0956 gr av denna förening, vars halt i fraktionen således utgjorde 49.22 %.

Förtvålning.

0.5782 gr av fraktionen förbrukade vid förtvålning 29.55 cm³ 0.1754-n kaliumhydroxidlösning, varav 2.31 cm³ beräknas åtgå till neutralisation av oförändrad acetylbromid och 14.89

cm³ till förtvålning av i fraktionen ingående etylbromid. Återstoden, 12.35 cm³ 0.1754-n kaliumhydroxidlösning motsvarar 0.1909 gr etylacetat, vars halt i fraktionen följaktligen utgjorde 33.02 %.

Beräknas med stöd av ovananförda analytiska data totalmängderna etylbromid och etylacetat i det till 110° upptagna destillatet, vars vikt såsom nämnt utgjorde 18.95 gr, erhållas följande tal:

etyl bromid 9.327 gr
etylacetat 6,257 »

Det molära förhållandet mellan de analytiskt funna mängderna etylbromid och etylacetat beräknas härur till 1,20:1 vilket utvisar att destillatet innehöll nämnda föreningar i kvantiteter som giva vid handen att de båda eterkomponenternas molära reaktionsförmåga kan uttryckas genom förhållandet 1:0,20, varvid etyleterns reaktionsförmåga betecknas med talet 1.

Genom inträde av en nitrogrupp som substituent i p-ställning i fenetolens fenylgrupp, framkallas alltså en effekt, som tillkännagiver sig såsom en i hög grad nedsatt reaktionsförmåga hos denna eterkomponent, vilken i konkurrens med etyleter endast i ringa mängd undergår spjälkning med acetyl bromid.

Helsingfors, Universitetets kemiska laboratorium i mars 1929.

Vätets modifikationer.

Vid American Chemical Society's sedvanliga höstmöte denna gång i Minneapolis meddelade professor K. F. Bonhoeffer vid Kaiser-Wilhelm-institutet i Berlin att det lyckats honom att uppdelat vätet i tvänne komponenter, vilka han benämner orto- och paraväte. Dessa modifikationer äro kemiskt identiska, men skilja sig i avseende å kok-, fryspunkt, värmeledningsförmåga samt framför allt i avseende å spektrum. Paraväte uppstår genom att leda vätgas över träkol avkylt med flytande väte.

Den av Bonhoeffer tillsammans med D:r P. Harteck utförda isoleringen av paraväte, som först genom amerikansk reklam blivit känd över hela världen och förklarad såsom årets största experimentella bragd, har redan i början av detta år förelagts Preussiska Vetenskapsakademien av F. Haber¹⁾. Resultatet av undersökningen bekräftar icke allenast F. Hund's²⁾ förutsägelse av tvänne isomera former hos vätemolekylen utan även D. M. Dennison's³⁾ teoretiska beräkningar av desamma — man vore nästan frestad säga elektromerers — termiska egenskaper.

Bonhoeffer har redan 1924 grundligt undersökt enatomigt eller atomärt väte, vilket framställes ur den vanliga molekylära vätgasen genom att densamma i mycket förtunnad form utsättes för elektronbombardemang. Det atomära vätet har egendomligt nog en betydande livslängd, men de isolerade H-atomerna förena sig lätt till H₂-molekyler på ytan av en fast kropp, som upptager det stora bildningsvärmets. Genom att använda en kropp med mycket stor yta, träkol, och stark av-

¹⁾ Sitzungsber. Preuss. Akad., Sitzung v. 28. 2. 1929, s. 102 u. 103.

²⁾ Z. f. Phys. 42, 93 (1927).

³⁾ Proc. Roy. Soc. 115, 483 (1928).

kylning har det lyckats Bonhoeffer att från en halt av 25 % i vanlig vätgas anrika paravätet till 99.7 %.

Av helium känner man tvänne elektronkonfigurationer, som benämnts orto- och para-helium, vilkas existens Heisenberg matematiskt förklarat. Hos helium står den olika elektronkonfigurationen att söka hos atomen, som består av två positiva kärnor, protoner, och tvänne kring dessa kretsande elektroner. Då väteatomen är ett entydigt system, som endast består av en kärna och en elektron måste — ifall upptäckten icke kullhäver hela Bohr's atomteori — den olika elektronkonfigurationen sökas hos vätemolekylen, som i avseende å antal kärnor och elektroner är en fullständig pendang till den kemiskt inaktiva ädelgasens atom. För att markera denna analogi hava de tvänne molekylmodifikationerna även benämnts orto- och paraväte.

Genom Bonhoeffers experiment, som demonstrerades inför kemistmötets deltagare, har känedommen om det minsta odelbaras finstruktur ryckt ett steg längre in mot kärnan. Av särskilt intresse är det att tvänne konfigurationsmöjligheter uppdagats för prototypen av den unitariska eller homöopolära bindningen H—H.

J. P.

CHEMIKALIEN-AKTIENGESELLSCHAFT

B E R L I N

*

Chemikalien für alle Industrien.

*

Verkaufsstelle:

Des Wintershall-Konzerns

Der Sulfat-Vereinigung G. m. b. H.

Des Deutschen Bromsyndikats

Des Deutschen Chlormagnesium-Syndikats

Der Verkaufsvereinigung Deutscher Steinsalzwerke.

H. PROPFE & CO. M.B.H.

H A M B U R G

Aktienkapital 1,600,000:- Reichsmark.



Die führende deutsche Firma in
Chemikalien & Rohmaterialen für die
gesamte Glas- & Porzellanindustrie.
