

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDE	SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA
---	--

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Kemiska Sällskapet i Åbo protokoll. — Undersökning av finsk grankåda III. — Hayn och cancrinit såsom isomorfa blandningar där natrium ersätter calcium atom för atom, ej valens för valens.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Suomalaista kuusipihkaa koskevia tutkimuksia III. — Hayn ja cancrinit isomorfisina sekoituksina, missä natriumi korvaa kalsiumin atomi atomilta eikä valenssi valenssilta.

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XXXIX årg.

1930 N:o 2

XXXIX vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Kemiska Sällskapets i Åbo protokoll. — Undersökning av finsk grankåda III. — Hayn och canerinit såsom isomorfa blandningar där natrium ersätter calcium atom för atom ej valens för valens.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Suomalaista kuusipihkaa koskevia tutkimuksia III. — Hayn ja canerinit isomorfisina sekoituksina, missä natriumi korvaa kalsiumin atomi atomilta eikä valenssi valenssilta.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

13. XI. 1929.

§ 1. Till behandling föredrogs ett förslag till ändring av samfundets stadgar, vilket förslag uppgjorts av den på årsmötet i dec. 1928 tillsatta kommittén samt inom föreskriven tid inlämnats till styrelsen. Ordföranden prof. Wahl redogjorde såsom medlem av ifrågavarande kommitte för de synpunkter, vilka varit bestämmande med avseende å de förändringar som föreslagits samt såsom medlem av samfundets styrelse för styrelsens uppfattning och meddelade han att styrelsen enhälligt förordade kommitténs förslag med undantag dock för § 3, vilken ansågs böra erhålla en tydligare formulering.

Sedan mötet bekräftat att detsamma sammankallats i av stadgarna föreskriven ordning och sålunda var berättigat besluta om ändring av samfundets stadgar skreds till granskning av förslaget, paragraf för paragraf. Det av kommittén uppgjorda och detta protokoll bifogade förslaget godkändes härvid enhälligt av samfundet med följande ändringar:

1) Den tredje meningen i § 3 erhöll enligt styrelsens förslag följande lydelse: »På annan ort verkande sammanslutningar med samma syftemål som Finska Kemistsamfundet kunna vinna anslutning till samfundet sedan deras förslag till ordningsstadgar av samfundet godkänts.»

2) På förslag av mag. Smedslund beslöts av samfundets namn även i den finska texten skulle lyda: Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

§ 2. Dr *Östling* höll ett minnestal över *W. H. Perkin junior* som avled den 17 sept. 1929 i Oxford. Samfundet hedrade den avlidnes minne genom uppstigning. Minnstalet ingår i samfundets Meddelanden.

§ 3. Dr *Nybergh* höll ett föredrag: »*Om användning av aktivt kol i industrin*» och ingår föredraget i *Fenno-Chemica*. I anledning av detsamma yttrade sig hrr *Alfthan* och *Wahl*. Ordföranden framförde samfundets tack till föredragaren.

§ 4. Kemisk Forening i Köpenhamn hade genom prof. *Komppa* inbjudit »*Den Kemiske Forening i Helsingfors*» att genom representanter närvara vid den danska föreningens 50-årsjubileum, som firades i Köpenhamn den 22 nov. d. å. och befullmäktigades samfundets styrelse att vidtaga de åtgärder i saken den ansåg lämpliga.

§ 5. Prof. *Aschan* demonstrerade ett större prov på amerikansk furfural framställd ur majscolvar.

§ 6. Styrelsen ombetrodde att justera protokollet för mötet.

§ 7. Mötet besöktes av 23 medlemmar.

Kemiska Sällskapet i Åbo — Turun Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

20. XI. 1928.

§ 1. Protokollet från Sällskapets möte den 12 mars 1928 upplästes och godkändes.

§ 2. Dipl. ing. *A. Ringbom* höll ett föredrag om »*Bariumazidens termiska sönderfall*». Föredragaren redogjorde först för de förefintliga litteraturuppgifterna över bariumazidens egenskaper och framhöll huru motsägande dessa äro. Bariumazidens förpuffning anses bestå i ett sönderfall i metallisk barium och kväve, ehuru, i beaktande av att denna reaktions värmetoning är negativ, ett dylikt explosivt sönderfall är omöjligt. Vid analys av de bildade förpuffningsprodukterna framgick emellertid att jämte metalliskt barium, avsevärda mängder bariumnitrid bildas. Då vid nitridbildningen betydande mängder värme frigöres så får azidens förpuffningsförmåga härigenom en enkel förklaring.

Föredragaren diskuterade därefter olika teorier för reaktionsmekanismen och ansåg att förpuffningen sannolikt bestod av två jämsides förlöpande reaktioner. Försök att upphetta substansen under förpuffningstemperaturen, för att om möjligt skilja åt de båda reaktionerna, tycktes även ge stöd åt denna uppfattning. Slutligen berördes det katalytiska inflytande, som små mängder fukt och möjligen även syre hava på azidens sönderfall. In fidem:

Per Ekwall.

Årsmöte. — Vuosikokous.

7. XII. 1928.

§ 1. Protokollet från sällskapets möte den 20 november upplästes och godkändes.

§ 2. Följande nya medlemmar intogos i sällskapet:

Ingeniör <i>Thorolf Tollander</i>	föreslagen av prof. <i>Qvist</i> ,	dr. <i>Pehrman</i> ,
Tekn.dr. <i>Torsten Hasselström</i> ,	» » » »	dr. <i>Ekwall</i> ,
Ingeniör <i>Torsten Johnson</i>	» » » »	» »

§ 3. Docenten Dr. *Torsten Hasselström* höll ett föredrag »*Om seskviterpenener*», av vilket han lämnat följande referat:

»Inom det avsnitt av den syntetiska organiska kemien, som bär benämningen terpenkemi, har forskningen hart när blivit en molekylernas ekvilibristik. Men ehuru man i stort sett blivit på det klara med alifatiska, mono- och bicykliska terpenener, innehållande ett skelett av 10 kolatomer, har man ända intill närvarande tid, förutom i enstaka fall, icke varit orienterad beträffande konstitutionen hos terpenener med 15 kolatomer i skelettet, de s. k. seskviterpenerna, som företräda en icke ringa grupp av de eteriska oljorna.

Litteraturuppgifterna rörande seskviterpenerna uppgå till närmare 400. Endast i ett fåtal fall har det lyckats att karaktärisera de olika flytande individerna genom överföring av desamma i kristallina derivat.

Vad systematiseringen av seskviterpenerna beträffar kunna de i huvudsak överföras till en bruttololväteformel $C_{15}H_{24}$, enär alkohol av formeln $C_{15}H_{25}OH$ giver kolväten av ovan nämnda formel.

Orsaken till de ringa framsteg seskviterpenforskningen gjort intill senaste tid ligger helt visst i de otillfredsställande undersökningsmetoderna. Så ha de undersökningsresultat, som lett till ett upplärande av konstitutionen, enbart härlett sig från nedbyggnadsreaktioner, främst oxidation. Denna har emellertid på grund av seskviterpenernas lätta benägenhet för oxidation, som är en följd av de många dubbelbindningarna, lett till blandningar av syror, som i de flesta fall äro omöjliga att skilja från varandra. I alla händelser torde metoden att använda ozon vara den lyckligaste, emedan man genom denna är i stånd att isolera mellanprodukter vid oxidationen. Den stora mängden svårt åtskiljbara produkter försvårar i hög grad isolerandet av individerna. Så kan det vid ozonisering av ett seskviterpen teoretiskt taget uppstå en försvarlig mängd dikarbonsyror, aldehydsyror, dialdehyder, diketoner och ketosyror.

I den organiska kemien är som känt utforskningen av de olika områdena i hög grad beroende av resultaten på närstående gebit. Inom alkaloidkemien har dehydreringen (med zinkstoff) lett till isolerandet av ett flertal viktiga stamsubstanser. Utarbetandet av en

ändamålsenlig dehydreringsmetod för seskviterpenerna har varit ägnat att ansenligt vidga själva greppet på problemet. Härvid förtjäna särskilt nämnas svavelmetoden, som beträffande undersökningar av denna grupp av föreningar infördes av Ruzicka år 1921. På hartssyra hade svavelmetoden redan tidigare med framgång använts av den för icke länge sedan avlidne svenska professorn Vesterberg. Av intresse och vikt är det faktum att när vid dehydrering av de bicykliska seskviterpenerna av spv. 0.915—0.920 positiva resultat erhållits endast två olika naftalinkolväten isolerats: cadalin $C_{15}H_{18}$ och eudalin $C_{14}H_{16}$; detta vid behandling av ett 40-tal olika seskviterpener. Denna omständighet förenklar betydligt problemet seskviterpener. Eudalinet har tills vidare befunnits vara dehydreringsprodukten för 8 seskviterpener, cadalinet åter för cirka 21 stycken. Konstitutionen av såväl cadalin som eudalin är säkerställd genom totalsynteser.

Sådana seskviterpener, som icke genom starka syror kunna överföras till bicycliska isomerer, giva ej vid dehydrering påtagliga naftalinderivat. Så t. ex. giva ej de tricycliska kolvätena:

α -santalen, cedren, patschulen, gurjanen och vetivinen något naftalinderivat. På samma sätt förhålla sig de bicycliska seskviterpenerna av gruppen caryophyllen och β -santalen. Dessa äro på grund av Wallachs, Semmlers och andra forskares arbeten närmast att hänföra till kamfer- och pinenderivat.

Genom vidare undersökningar av de andra till denna grupp hörande kolvätena skall det med sannolikhet framgå till vilken typ i synnerhet de övriga tricycliska kolvätena kunna räknas. Som arbetshypotes kan man beträffande dessa kolväten tills vidare hålla sig till den Semmlerska systematiken.

Seskviterpenföreningarna bilda schematiskt en naturlig mellanlänk vid övergången från mono- till diterpener (hartssyror) och polyterpener, vari kautschuken är högst i serien. Likaså bör ihågkommas att kolesterolmolekylen har en isooctansidoked, som i övrigt i sin byggnad liknar ett seskviterpen. (Bisabolen har samma omättade sidoked). Det är inte uteslutet att även andra nativa alicycliska föreningar åtminstone delvis kunna uppvisa överensstämmelser i byggnads sättet med terpener och seskviterpener.»

§ 4. Dr. Per Ekwall höll ett föredrag »Om teorien för elektrolytiska reduktionen av kromsyra försiggår mycket trögt oaktat kromsyran ju rent kemiskt är ett synnerligen kraftigt oxidationsmedel. En förklaring till detta förhållande har E. Müller sökt i antagandet att katoden betäckes av ett tunnt skikt, ett diafragma, av, genom reduktion uppkommet, svårlöst kromkromat. Detta försvårar kromatjonernas tillträde till katoden och därigenom en fortsatt reduktion. I närvaro av främmande anjoner (t. ex. SO_4 -joner) försiggår reduktionen med betydligt bättre strömbyte än i absolut

rena kromsyrelösningar, vilket lett till antagandet, att dessa joner verka utflockande på kromkromatet; härigenom skulle diafragmats struktur förstöras.

Föredragaren gav en överblick över en del försök, vilka i avsikt att pröva den nämnda »diafragmahypotesens» riktighet, utförts vid Tekniska Högskolans i Dresden Elektrokemiska institut. Dessa försök ha lett till följande uppfattning av förloppet vid kromsyreelektrolysen. I en lösning av ren kromsyra vidtager reduktionen av sexvärd krom till trevärd redan vid den positiva katodpotential (c:a $\epsilon_c = +1.0$ V.), vid vilken man på grund av kromsyrans kemiska egenskaper kan vänta densamma. Reduktionen förblir dock under alla omständigheter mycket ringa till sitt omfång. Detta kan tänkas bero på att, genom reduktionen bildat, så gott som odissofierat, neutralt kromkromat samlas invid katoden, försvårande kromatjonernas tillträde till densamma. Detta hinder bör emellertid undanröjas genom den vid negativare potential ($\epsilon_c = -0.28$ V.) inträdande vätagasutvecklingen. En ökning i reduktionen kan också förmärkas redan något förrän denna potential är uppnådd, men synes ånyo avstanna så snart vätagasutvecklingen på allvar vidtagit. Genom urladdningen av vätejonen minskas ju vätejonkoncentrationen vid katoden, varigenom betingelser skapas, under vilka kromkromatet måste undergå hydrolys. Det neutrala, molekylärdispensa kromkromatet övergår genom hydrolysen till basiskt kromkromat ($Cr_2CrO_4(OH)_4$). Detta har visat sig vara en positiv laddad kolloid, som kataforetiskt pressas mot katoden och där urladdas. Härigenom täckes katoden av en brunaktig beläggning ($\epsilon_c = -0.7$ V), som rätt effektivt men dock ej h. o. h. förmår hindra kromatjonernas tillträde till densamma. Vid ännu negativare katodpotentialer ($\epsilon_c = -1.3$ V) uppträder metallisk krom mer eller mindre uppblandad med kromkromat.

Ifall kromsyrelösningen innehåller sulfatanjoner, så bildas av allt att döma kromkromatsvavelsyra, i vilken förening den trevärd kromen ingår i en komplex anjon och därför, i stället för att drivas mot katoden, vandrar bort från densamma. En beläggning av basiskt kromkromat uppkommer alltså icke om lösningens halt av sulfatjoner är tillräckligt stor. Reduktionen av kromsyran kan därför fortgå, samt leder då en tillräckligt negativ katodpotential uppnåtts till utfällning av ren krommetall.

Det sammanbragta experimentella materialet ger en rätt fullständig bild av kromsyreelektrolysens förlopp vid katodpotentialer, som äro negativare än vätagaspotentialen. Däremot äro orsakerna till reduktionens ringa omfång vid positivare potentialer fortfarande höljda i dunkel. Förekomsten av ett diafragma inom detta område har varken mikroskopiskt eller röntgenografiskt kunnat påvisas. Sålänge någon annan plausiblare förklaring till reduk-

tionens uteblivande icke finnes, är man dock tvungen att fasthålla vid »diafragmahypotesen.»

§ 5. Berättelsen över Kemiska Sällskapets verksamhet under år 1928 upplästes.

§ 6. Vid val av funktionärer för år 1929 utsågos till

Ordförande: Prof. *F. W. Klingstedt*

Viceordförande: Prof. *Erik Hägglund*

Styrelsemedlemmar utan särskild funktion { Prof. *W. Qvist.*
Mag. *E. Hofmann.*

Sekr. o. skattmästare: Dr. *P. Ekwall.*

Revisorer: Ing. *G. Wahlström.*

Ing. *A. Söderblom.*

Revisorssuppleant: Ing. *A. Ringbom.*

§ 7. Årsavgiften fastställdes till Fmk. 20:—.

In fidem:
Per Ekwall.

Berättelse

över

Kemiska Sällskapets i Åbo verksamhet under år 1928.

Kemiska Sällskapet i Åbo har under sitt nionde verksamhetsår sammanträtt till fyra ordinarie möten. Dessa ha försiggått i Åbo Akademis kemiska laboratorium samt i medeltal besökts av 8 av sällskapets medlemmar. Dessutom ha liksom tidigare äldre kemistuderande vid Åbo Akademi inbjudits att som gäster övervara Sällskapets möten, vilken inbjudan hörsammats av i medeltal 2 studerande per möte.

En märklig tilldragelse i sällskapets annaler betecknar majmötet, i det att detta hölls gemensamt med moderföreningen, Finska Kemistsamfundet. 10 st. av det senares medlemmar gästade härvid Åbo. I samband med detta möte besågs Åbo Domkyrka, samt företogs en exkursion till Pargas Kalkbergs A. B:s anläggningar i Pargas.

Mötesprogrammen ha upptagit följande föredrag:

O. Aschan: Metallers inverkan på persulfater.

P. Ekwall: Om teorien för elektrolys av kromsyrelösningar.

K. Frank: Om blekning av bomull.

T. Hasselström: Om seskviterpenerna.

A. M. Nordström: Undersökning av finsk grankåda.

A. Ringbom: Om bariumazidens termiska sönderfall.

Under året ha fyra nya medlemmar intagits samt en avlidit och två bortflyttat från orten, varför sällskapets medlemstal för närvarande är 36 (Bil. 1.).

Såsom sällskapets funktionärer ha under året fungerat följande personer:

Ordförande: Prof. *W. Qvist.*

Viceordf.: Prof. *F. W. Klingstedt.*

Styrelsemedlemmar utan särskild funktion: Prof. *E. Hägglund* och Mag. *E. Hofman.*

Revisorer: Apot. *A. Lindroos.*

Ing. *G. Wahlström.*

Revisorssuppleant: Ing. *A. Söderblom.*

Sekreterare och kassör: Undertecknad.

Per Ekwall.

Förteckning

över

Kemiska Sällskapets i Åbo medlemmar den 31 december 1928.

Ahlbom, L. Ing.

Arppe, G. Ing.

Collan, U. Fil. mag.

Ekwall, P. Fil. dr.

Elliot, R. C. Ing.

Frank, K. Ing.

Geilén, B. Fil. mag.

Grönblom, B. Bergsråd

Hasselström, T. Tekn. dr.

Hausen, H. Prof.

Heinrichs, E. Apot.

Hirvinen, U. Ing.

Hofman, E. Fil. mag.

Hägglund, E. Prof.

Johnson, T. Ing.

Klingstedt, F. W. Prof.

Lindblom, K. Ing.

Lindman, K. F. Prof.

Neumann, J. Provisor.

Malin, A. Apot.

Nybergh, T. Fil. mag.

Pehrman, G. Fil. dr.

Qvist, W. Prof.

Rautio, K. Ing.

Rindell, A. Prof.

Ringbom, A. Ing.

Sarlén, E. Bergsråd

Saxén, A. Ing.

Siintola, S. Assessor

Steffanson, A. Provisor

Sundström, E. Ing.

Söderblom, A. Ing.

Tollander, T. Ing.

Wahlström, G. Ing.

Westerling, W. Apot.

Åkerman, J. Provisor

Tabell B.

Tid i dygn och timmar.	c	l i dm.	α_D i alkohollösn.	$\{\alpha\}_D$
—	—	—	—	— 101.97
2d 6h	2.4149	1	— 2.24	— 92.75
5d 6h	2.7695	1	— 2.26	— 81.60
8d 6h	2.1330	1	— 1.61	— 75.48
13d 5h	2.3132	1	— 1.48	— 63.98
18d 1h	2.5154	1	— 1.24	— 49.24
21d 1h	2.4251	1	— 1.07	— 44.12
24d 6h	2.4618	1	— 0.91	— 36.96
30d 4h	2.1664	1	— 0.52	— 24.00
39d 9h	2.6745	1	— 0.52	— 19.44
50d 3h	2.5060	1	— 0.40	— 15.96
62d 5h	2.0990	1	— 0.20	— 9.52
86d 6h	2.2626	1	— 0.11	— 4.86
272d	3.4480	1.9	+ 0.11	+ 1.68
447d	2.4612	1.9	+ 0.24	+ 5.13

Undersökning av finsk grankåda. III.

Hartssyrans med smp. 142—143° autooxidation.

Av

A. M. Nordström.

De försök angående den nativa hartssyrans från grankåda autooxidation för vilka här skall redogöras, utfördes på enklast möjliga sätt. Den fint pulveriserade substansen utbreddes på en oglaserad fajanstallrik, som övertäckt med en glasskiva ställdes i ett åt norr vettande fönster. Av det under fönstret befintliga värmebatteriet stegrades temperaturen stundom så mycket att den uppmätt under glasskivan på tallriken kunde nå betydligt över 30°.

Av syran togs tid efter annan prov för bestämning av specifika vridningen och för analys. Försöken utsträcktes till en tidsrymd av över ett och ett halvt år.

De erhållna resultaten äro sammanställda i följande tabeller, A och B. Grafiskt återges växlingarna i specifik vridning av kurvan III och stegringen i syrehalten enligt de analytiska bestämningarna av kurvan I i figur 1.

Tabell A.

Tid i dygn och timmar	Substans i gram	CO ₂ i g.	H ₂ O i g.	Procent C	Procent H	Procent O
2d 3h	0.2524	0.7344	0.2252	79.38	9.98	10.64
5d 4h	0.1465	0.4215	0.1287	78.49	9.83	11.68
8d 9h	0.1396	0.4000	0.1222	78.17	9.79	12.04
14d 3h	0.1927	0.5438	0.1649	76.99	9.58	13.43
17d 9h	0.1500	0.4168	0.1256	75.81	9.37	14.82
20d 9h	0.1612	0.4467	0.1343	75.60	9.32	15.08
23d 3h	0.1931	0.5226	0.1607	73.83	9.31	16.86
29d 9h	0.1251	0.3401	0.0992	74.17	8.87	16.96
30d 3h	0.2062	0.5604	0.1674	74.14	9.08	16.78
37d 3h	0.1713	0.4611	0.1375	73.44	8.98	17.58
44d 3h	0.1518	0.4052	0.1203	72.82	8.87	18.31
56d 10h	0.1711	0.4516	0.1321	72.01	8.64	19.35
86d 5h	0.2159	0.5560	0.1671	70.25	8.66	21.09
255d	0.1936	0.4979	0.1502	69.51	8.68	21.81
552d	0.1154	0.2906	0.0860	68.70	8.34	22.96

Ett annat prov av den fint pulveriserade syran avvägdes noga i ett väggglas, som med öppet lock ställdes under en rymlig glasklocka bredvid föregående prov i ett fönster. Genom tid efter annan företagen vägning fastställdes ökningen i vikt. Resultaten av dessa försök äro sammanställda i följande tabell (C) och återges grafiskt i fig. 1 av kurvan II.

Tabell C.

Tid i dygn och timmar	$\{\alpha\}_D$	Vikt i gram	Viktökning i procent
—	— 79.49	6.3847	—
8d 21h	—	6.5029	1.83
14d 16h	—	6.5591	2.73
17d 14h	—	6.5986	3.35
20d 21h	—	6.6388	3.98
26d 20h	—	6.7074	5.05
31d 21h	—	6.7584	5.85
37d 19h	—	6.7975	6.46
40d 21h	—	6.8146	6.73
47d 18h	—	6.8369	7.08
76d 16h	—	6.8867	7.86
167d	—	6.9525	8.89
204d	—	6.9523	8.89
533d	—	6.9845	9.39
541d	+ 5.05	—	—

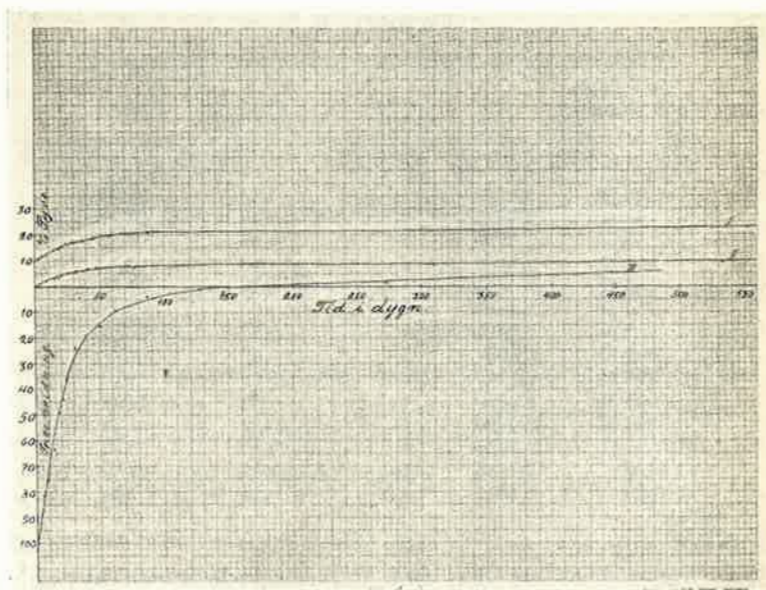


Fig. 1.

Vad till en början specifika vridningen beträffar, synes, att denna först hastigt numeriskt sjunker, blir efter ungefär 150 dygn 0 för att sedan långsamt övergå i positiva värden. Efter 272 dygn bestämdes sålunda första gången en svagt positiv vridning $+1.68^\circ$ och 175 dygn efter denna bestämning hade vridningen icke stigit högre än till $+5.13^\circ$. Att detta dock icke ännu är något slutvärde ger en blick på kurvan vid handen. Sannolikt stiger vridningen ännu under en mycket lång tid framåt och sjunker sedan långsamt igen. Detta sistnämnda framgår därav att ett minst 5 år gammalt preparat av den rena syran, som av en tillfällighet blivit lämnat på en fajanstallrik hade spec. vridningen

$$\{\alpha\}_D^{20} = +5.05$$

$$c = 12.0890; \alpha_D^{20} = +1.16 \text{ i } 19 \text{ cm rör i alkohollösning.}$$

Detta värde är ungefär detsamma, som det i försöksserien funna och befinner sig tydligen på kurvans nedåtgående del. Om vridningen slutligen igen blir negativ eller stannar på noll,

kan med de data, som tillsvidare stå till buds icke avgöras. I varje fall framträder här en nog så påfallande likhet med förloppet av specifika vridningens förändring vid syrans smältning.¹⁾ Om dessa företeelser ha något konstitutionellt sammanhang eller om de endast äro av tillfällig art, kan icke heller avgöras.

Emellertid är med dessa försök fastställt att vid autooxidationen de vänstervridande nativa syror icke direkt övergå i inaktiva oxidationsprodukter, vilket en del forskare göra gällande. Åtminstone bildas till en början oxidationsprodukter med positiv vridning, vilken under mycket lång tid bibehålles.

Av de utförda analyserna framgår igen att kolhalten under hela försökstiden avtar, att syrehalten är stadd i ständig stigning, och att även vätehalten hela tiden sjunker, om ock mot slutet av försöksperioden obetydligt. Dessa resultat äro icke förenliga med den av *Fahrion*²⁾ uttalade åsikten att vatten avspjälkas vid hartssyroras autooxidation. Skulle detta vara fallet borde kolhalten stiga, så snart vattenavspjälkning börjar försiggå, och syrehalten avta. Det motsatta förloppet kan, som sagt, hela tiden observeras.

Till samma uppfattning kommer man även vid jämförelse av kurvorna I och II i fig. 1. Med beaktande av att det för direkt vägning använda preparatet redan före försökets början var något oxiderat och dessutom till följd därav, att det utsattes för oxidation i ett mycket tjockare skikt, ofullständigare angreps av syre, förlöpa båda kurvorna parallellt. Detta skulle knappast vara fallet, om vatten skulle avspjälkas. I sådant fall borde den härav förorsakade minskningen i vikt (syrehalt) starkare komma till synes i den genom direkt vägning bestämda kurvan än i den genom analys erhållna. Kurvorna skulle då även betydligt avvika från ett parallellt förlopp.

Man har sålunda grundad anledning att anta att hartssyremolekylen åtminstone under den första, mycket långa autooxidationsperioden icke avspjälkar vatten.

Under de 552 dygn försöket varade steg syrehalten i det

¹⁾ *Nordström*. Jour. f. pr. Ch. (II) 121, 206 (1929).

²⁾ *Zeitschr. f. angew. Ch.* 20, 357, 361 (1907); 14, 123, (1901).

analytiskt undersökta preparatet från ursprungliga 10.60 % till 22.96 %. Tillväxten i syrehalt utgjorde alltså 12.36 %. Genom direkt vägning erhöles på 533 dygn en ökning på 9.39 %. Orsaken till oxidationens långsammare förlopp i detta fall har tidigare berörts. Då den ursprungliga spec. vridningen var — 79.49 ger en jämförelse mellan tabell A och B för motsvarande vridning en ökning i syrehalt på något över en procent. Utgående från ett ooxiderat preparat skulle alltså viktsökningen i detta fall ha utgjort cirka 10.5 %.

I varje fall är oxidationen efter den här använda försökstidens utgång icke fullbordad. Syrehalten tillväxer fortsättningsvis om och mycket långsamt. Om den stannar vid ett värde på 26.23 % eller det för $C_{20}H_{30}O_8$ beräknade, vilken syra sedan enligt *Fahrion* skulle avspjälka vatten, måste fortsättningsvis anses outrett.

I ett tidigare meddelande²⁾ har framhållits att den nativa hartssyrans från grankåda kristallform på grund av egendomsliga kristallisationsförhållanden i alkohol och aceton icke kunde bestämmas. I detta sammanhang kan nämnas att det senare lyckats att ur aceton erhålla lösa, väl utbildade kristaller, genom att omröra lösningen med en glasstav tills kristallisationen begynner. Förfar man på detta sätt med en alkohollösning bildas inga kristaller alls, utan syran utfaller i form av små klotformiga bollar.

Syrans kristallform framgår av nedanstående, efter mikroskopet gjorda teckning.

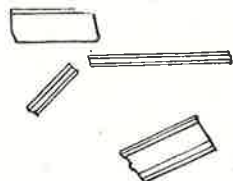


Fig. 2.

Svenska Handelshögskolans i Helsingfors laboratorium, i november 1929.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 20, 358, (1907).

²⁾ Jour. f. pr. Ch. (II) 121, 213 (1929).

Hauyn och cancrinit såsom isomorfa blandningar där natrium ersätter calcium atom för atom ej valens för valens

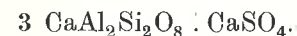
Av

L. H. Borgström.

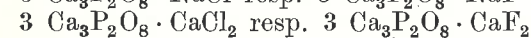
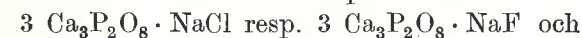
Vid sin utredning av skapolithgruppens kemi fann förf. att skapolitherna böra betraktas som isomorfa blandningar mellan följande två föreningar



var till genom *Brauns* undersökningar kom



Av *Hausens* studie av apatitgruppens mineral framgick att huvudbeståndsdelarna i apatit äro:



I det ena fallet motsvaras NaCl isomorft av CaCO_3 och CaSO_4 i andra fallet av CaCl_2 . Ersättningen av Na med Ca sker alltså i dessa fall atom för atom icke valens för valens.

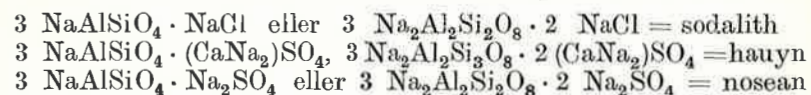
Enligt den moderna uppfattningen om kristallstrukturen är en ersättning atom för atom mycket lättare att förstå än en ersättning valens för valens även om det gäller ersättning av ett element av en valens med ett av en annan. Oaktat mineralkemisterna allmänt ansett, att vid isomorf ersättning i regel valenserna spela en bestämmande roll, även då element med olika valens ersätta varandra, hava undantag från denna regel varit erkända. Ett sådant är mineralogernas klassiska exempel på en isomorf blandserie, plagioklasserien, där $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ i alla proportioner kristalliserar tillsammans med $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Även här motsvaras en Na av en Ca.

Då i en kristalliserad förening en atom av en valens ersättes av en atom av en annan valens, kan ej den övriga delen av föreningens molekyl förbli orubbad. Kemin fordrar att den kemiska valensen skall bestämma den kemiska föreningens sammansätt-

ning. När därför Na ersättes av Ca, se vi, att i stället för Cl uppträder Cl₂ eller andra tvåvärda atomgrupper, CO₃, SO₄.

Antagandet att Na ersätter Ca atom för atom på sådant sätt som ovan blivit framställt, leder till en oväntat enkel lösning av det problem, som variationerna i kemisk sammansättning inom tvenne viktiga mineralgrupper, sodalith- och cancrinitgrupperna, erbjuda.

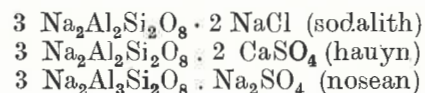
De kemiska formlerna för *sodalith-gruppens* mineral skrivas nuförtiden i handböcker och läroböcker på följande sätt:



Dessa formler förutsätta i hauyn isomorf ersättning av Ca med Na₂ (alltså efter valens) och att NaCl i sodalith ersättes av Na₂SO₄ i nosean, vilka båda antaganden äro oriktiga, såsom strax skall visas.

Redan 1922 har *Gossner*¹⁾ märkt, att noseanalyserna närmare överensstämma med formeln 3 Na₂Al₂Si₂O₈ · Na₂SO₄ än med ovan angivna formel. I sitt arbete om Laacher-See-trakten kom även *Brauns* (1922)²⁾ till resultatet, att noseanalyserna överensstämma med formeln 3 Na₂Al₂Si₂O₈ · Na₂SO₄. Beträffande hauynen säger *Gossner*, att analyserna visa bättre överensstämmelse med formeln 2 Na₂Al₂Si₂O₈ · CaSO₄ än med 3 Na₂Al₂Si₂O₈ · 2 CaSO₄, men att han dock vill giva den senare formeln företräde på grund av dess större likhet med den nära besläktade sodalithens formel. *Brauns* uträkning av molekularförhållandet SiO₂ : SO₃ i hauyn kommer nära det tal, (4 : 1), som formeln 2 Na₂Al₂Si₂O₈ · CaSO₄ fordrar, men han säger dock: »det synes framgå, att i Laacher-See-hauynen silikat och sulfat icke uppträda i fasta proportioner».

Om vi betrakta Sodalithgruppens mineral från den synpunkten, att de äro isomorfa blandningar, i vilka Na och Ca ersätta varandra atom för atom, få vi för de rena föreningarna, vilka uppbygga de i naturen förekommande mineralen, formlerna:



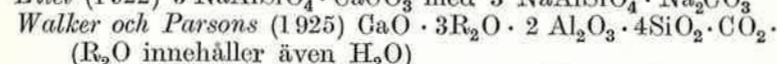
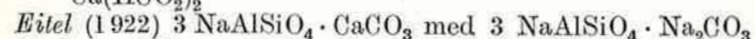
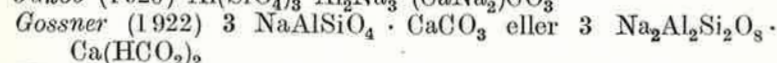
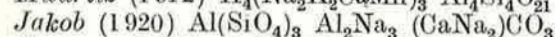
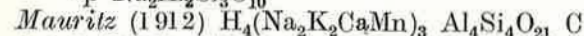
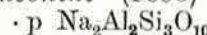
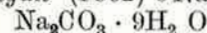
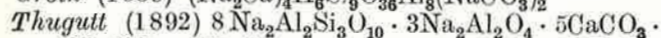
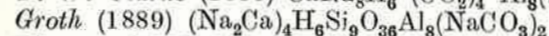
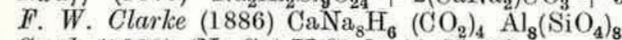
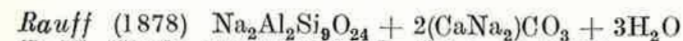
Med tillhjälp av dessa formler är det möjligt att beräkna sammansättningen av de analyserade mineralproven så, att de beräknade procenthalterna överensstämma med analysernas. Den omständigheten, att hauynen enligt *Gossner* och *Brauns*

1) Centralbl. Min. 1922 193.

2) Neues Jahrb. Mineral. 1924 II 31.

uppvisar molekularförhållandet SiO₂ : SO₃ = 4 : 1, får också en enkel förklaring: De flesta analyserade hauyner bestå av övervägande 3 Na₂Al₂Si₂O₈ · 2 CaSO₄ med en underordnad mängd av 3 Na₂Al₂Si₂O₈ · Na₂SO₄. Den förstnämnda föreningen har molekularproportionerna SiO₂ : SO₃ = 3 : 1 den senare 6 : 1. Om vi blanda två molekyler av den förstnämnda och en molekyl av den senare blir blandningens molekularproportioner: SiO₂ : SO₃ = 3 + 3 + 6 : 1 + 1 + 1 = 12 : 3 = 4 : 1. Mineralkemisterna hava i stor utsträckning praktiserat metoden att uttrycka mineralanalysernas resultat i molekularproportioner för att med ledning av dessa uppställa mineralets formel. Emellertid se vi av nyssnämnda exempel, att denna metod för till vilseledande resultat i sådana fall, där atomer med en valens isomorft ersätts atom för atom av atomer med en annan valens. Metoden får alltså icke nyttjas för beräkning av mineralanalyser, utan att dess användbarhet för varje särskilt fall blivit konstaterad.

Forskare, vilka studerat *cancrinitens* kemiska sammansättning, hava för densamma föreslagit följande formler:



Thugutt säger i *Doelters* Handbuch der Mineralogie (1915): Beträchtliche Schwankungen im SiO₂-, CO₂- und H₂O-Gehalte gestatten nicht die Zahlenwerte (der Analysen) durch eine einzige Formel auszudrücken.

Ovan angivna formler motsvara i följande tabell upptagna molekularförhållanden:

	Al ₂ O ₃ :	SiO ₂ :	CO ₂
<i>Rauff</i> och <i>Groth</i>	4	:	9 : 2
<i>Clarke</i> , <i>Mauritz</i> och <i>Walker & Parsons</i> ..	4	:	8 : 2
<i>Thugutt</i>	11	:	24 : 6
<i>Jakob</i> , <i>Gossner</i> och <i>Eitel</i>	3	:	6 : 2

En beräkning av alla modernare, d. v. s. sedan 1880 utförda cancrinitanalyser visar att förhållandet mellan $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{CO}_2$ i de analyserade materialen varierat så, att, då CO_2 sättes till 2, Al_2O_3 blir 3.7—4.6 och SiO_2 7.2—10.6.

Under antagande av, att Na ersätter Ca atom för atom, kan emellertid cancriniten tänkas vara en isomorf blandning av följande två föreningar:

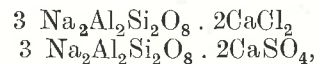
calciumcancrinit = $3 \text{NaAlSiO}_4 \cdot 2\text{CaCO}_3$ och

natriumcancrinit = $3 \text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$

Den förstnämnda ger för $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{CO}_2$ molekulförhållandet 3 : 6 : 2 den senare 6 : 12 : 2. Antagandet förklarar de ovan anförda variationerna i analysernas molekulförhållanden. Vi sågo också att molekularproportionerna i de tidigare på grund av analysresultaten uppgjorda formlerna i de flesta fall för $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{CO}_2$ angivits som 4 : 8 : 2. En blandning av 2 molekyler calciumcancrinit och 1 molekyl natriumcancrinit ger för $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{CO}_2 = 3 + 3 + 6 : 6 + 6 + 12 : 2 + 2 + 2 = 12 : 24 : 6 = 4 : 8 : 2$.

En granskning av analyserna visar också, att kalkrikare cancrinit-er äga en högre CO_2 -halt än kalkfattigare, samt att kolsyrehalten enligt analyserna motsvarar de värden, som erhållas vid beräkning för en blandning av de två nyss anförda cancrinitbeståndsdelarna, då analysens halt av CaO lägges till grund för beräkningen av den ingående calciumcancrinitens mängd. Även i avseende å övriga beståndsdelar ger en sådan kalkyl med analysresultaten överensstämmande tal, varför det kan anses vara ett bevisat faktum, att de naturliga cancriniterna äro isomorfa blandningar av calciumcancrinit och natriumcancrinit med ovan angivna formler.

Den kemiska sammansättningen hos cancrinitgruppens övriga mineral, mikrosommit och davyn, kan beräknas under antagandet att i dem jämte cancriniternas silikat-karbonat ingå de motsvarande föreningarna:



vilken senare förening även till stor del uppbygger den av *Larsen & Steiger*¹⁾ analyserade sulfatcancriniten.

¹⁾ Americ. Journ. Science 42 332 (1916).

