

XXXX årg.

1931 N:o 3-4

XXXX vuosik.

**FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN**

**SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA**

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Kemiska Sällskapet i Åbo protokoll. — Kemistsamfundet 40 år. — Om vattenhumus och dess betydelse för sjömalmsbildningen. — Dragprov med hela och fastlödda guld- och silvertrådar samt hårdhetsprov med guld- och silverplattor. — Apparater för bestämning av koldioxid uti en gasblandning. — Studier över framställningssättet för sura svavelsyrestrar av terpen- och särskilda andra alkoholer. — Bidrag till kännedomen av p-cymolens nitroderivat. — Medlemskap i Chemical Society. — Till Finska Kemistsamfundets medlemmar.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Kemistiseura 40 v. — Vesihuumuksesta ja sen merkityksestä järvimalmin muodostumisessa. — Eheillä ja juotetuilla kulta- ja hopealevyillä suoritettuja vetokokeita sekä kulta- ja hopealevyillä suoritettuja kovuuskokeita. — Koje hiilidioksidin määräämistä varten kaasuseoksessa. — Tutkimuksia terpeni- ja erinäisten muiitten alkoholien happamien rikkihappo-esterien valmistusmenetelmistä. — Lisiä p-symolin nitrojhannaisten tuntemiseen. — Jäsenyys Chemical Society'ssä. — Suomen Kemistiseuran jäsenille.

HELSINGFORS — HELSINKI
FINLAND — SUOMI

Zinkvitt



„KÖNIGSHÜTTE“

Trustfril

ALINKO HANDELS A.B.

TEL. 38 446.

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDE

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XXXX årg.

1931 N:o 3-4

XXXX vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Kemiska Sällskapet i Åbo protokoll. — Kemistsamfundet 40 år. — Om vattenhumus och dess betydelse för sjömalmsbildningen. — Dragprov med hela och fastlödda guld- och silvertrådar samt hårdhetsprov med guld- och silverplattor. — Apparat för bestämning av koldioxid uti en gasblandning. — Studier över framställningsättet för sura svavelsyrestrar av terpen- och särskilda andra alkoholer. — Bidrag till kännedomen av p-cymolens nitroderivat. — Medlemskap i Chemical Society. — Till Finska Kemistsamfundets medlemmar.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Kemistiseura 40 v. — Vesihuumuksesta ja sen merkityksestä järvimalmin muodostumisessa. — Eheillä ja juotetuilla kulta- ja hopealevyillä suoritettuja vetokokeita sekä kulta- ja hopealevyillä suoritettuja kovuuskokeita. — Koje hiilidioksidin määräämistä varten kaasuseoksessa. — Tutkimuksia terpeni- ja erinäisten muitten alkoholien happamien rikkihappo-esterien valmistusmenetelmistä. — Lisiä p-symolin nitrojohdannaisten tuntemiseen. — Jäsenyys Chemical Society'ssä. — Suomen Kemistiseuran jäsenille.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

21. V. 1931.

§ 1. Före mötet företog samfundet en exkursion till Dickursby varest A. B. Schildt & Hallbergs Oljeslageri och lackfabrik samt Kolsyrebolaget Grönberg & C:s kolsyre- och blyvittfabriker besöktes.

§ 2. Föredrogs revisionsberättelse beträffande III:dje Nordiska Kemistmötets räkenskaper. Revision hade utförts av doktor Sihvonen för Suomalaisten Kemistien Seura och kassören, fil. kand. Backman för Finska Kemistsamfundet.

§ 3. Föredrogs förslag till statuter för en nationell organisation benämnd Finlands Kemisters Nationella Kommitté — Suomen Kemistien Kansallinen Komitea, vilket förslag hade uppgjorts av den för ändamålet av Suomalaisten Kemistien Seura och Finska Kemistsamfundet tillsatta kommittén och beslöt samfundet enligt styrelsens förord att godkänna förslaget.

Möte. — Kokous.

9. X. 1931.

§ 1. Ordföranden hälsade de närvarande välkomna samt erinrade om att under den förflutna sommaren tvenne av samfundets medlemmar fil. doktor *Hjalmar Modeen* och ingenjören *Otto Segercrantz* avlidit. Ordföranden gav en kort orientering beträffande de bortgångnas verksamhet såväl inom som utom samfundet. Vid doktor *Modeens* jordfästning hade en krans från samfundet nedlagts av baron J. Palmén och sekreteraren medan vid ingenjör *Segercrantz* jordfästning ordföranden för samfundets räkning uppvaktat på liknande sätt.

Professor *Aschan* meddelade, att kort förut ingenjören *Birger Rosenius*, även han medlem i samfundet, avlidit.

Samfundet hedrade minnet av de avlidna genom uppstigning.

§ 2. Ordföranden meddelade att samfundet inbjudits genom en representant närvara vid invigningen av Statens Agrikulturkemiska Laboratoriums nya institut den 8 juni 1931 och hade ordföranden vid tillfället framfört samfundets lyckönskningar.

§ 3. Till ny medlem i samfundet invaldes med styrelsens förord och på förslag av herrar *Ojala* och *Backman* provisor, fil. mag. *Conrad Berggårdh*.

§ 4. Professor *Ossian Aschan* höll ett föredrag: »*Om vattenhumus II. Försök att på syntetisk väg erhålla sjömalm samt resultatet efter en 25-årig inverkan*» och ingår föredraget i Meddelandena.

Med anledning av föredraget yttrade sig herrar *Järnefelt* och *Buch* samt föredragaren.

Doktor *Järnefelt* framhöll att medicinsk gyttja ofta innehåller korn av samma karaktär som sjömalmen. Slam på sjöbottnen, som från början är ljus, antar vanligen efterhand på grund av järnutfällning en mörk färg. Sannolikt medverka även andra orsaker än bakterier.

Doktor *Buch* meddelade att järnutfällning förekommer även i havsvattnet lika långt ut till havs som humusämnen förefinnas i vattnet. Egendomligt var att även mangankonkretioner påträffas på havsbottnen, ehuru mangan icke kan påvisas i havsvattnet. Han erinrade om att en rysk forskare isolerat bakterier, som antagits vara orsak till järnutfällning.

Ordföranden framförde samfundets tack till föredragaren.

§ 5. Ingenjör *Johannes Aschan* föredrog om *sjömalmsförekomsterna i östra Finland*. De mera givande sjömalmsfyndigheterna ligga alla öster om en linje *Fredrikshamn—Brahestad*. Sjömalmen förekommer i allmänhet på djup varierande mellan 1—3 meter i bälten parallella med strandlinjen. Den uppfiskas från båtar eller flottar medels skyfflar fästa vid långa stänger och befrias genom sköljning i en slags enkel sikt från medföljande bottenslam. De viktigaste sjömalms-

arterna kallas efter sitt utseende ärt-, penning- och potatismalm. Vid malmbildningen synas något slags organismer, troligen bakterier, spela en huvudroll. Egendomligt nog kan det i samma sjö förekomma järnmalm och manganmalm i bredd rätt nära varandra. Bottnens beskaffenhet är härvidlag av avgörande betydelse. På en mjukare, gyttjig, vid stranden sävbevuxen botten bildas manganmalm och på en hårdare vid stranden vassbevuxen, järnmalm. Detta bör troligen förklaras så, att på olika slags botten trivas organismer med benägenhet för att utfälla olika metallers malmer. Sjömalmsbildningen försiggår rätt snabbt så att ett sjöbotten därifrån malmen uppfiskats kunnat upprepade gånger med några års mellanrum med framgång ånyo beskattas på malm. Under sjömalmsutvinningens blomstringstid fanns det i östra Finland tiotals masugnar, som framställde tackjärn ur sjömalmen. Denna industri gav på sin tid många tillfällen till arbetsförtjänst för dessa nejdens fattiga befolkning. Numera ligger sjömalmsbearbetningen i Finland på grund av förändrade konjunkture tyvärr helt nere.

Ordföranden tackade föredragaren.

§ 6. Magister *William Forsman* gjorde ett meddelande angående nya derivat av 2-metylbutan och 2-metylbuten. Avsikten med undersökningen var ursprungligen att framställa fettsyrestrar av dimetyl-glycerin, vilka skilja sig från vanliga fetter endast genom att två väteatomer i glycerinradikalen ersatts med metyl. Emellertid hade det lyckats att esterifiera endast två av dimetyl-glycerinets hydroxyler. Vid försök att på olika sätt esterifiera den tredje skedde ständigt en avspjälkning av vatten, som ledde till bildning av ett antal nya derivat av 2-metylbuten.

I anledning av meddelandet uttalade sig professor *Aschan*.

Ordföranden tackade föredragaren.

Möte — Kokous.

13. XI. 1931.

§ 1. Mötet öppnades av ordföranden doktor *Östling* och föredrog denne ett av fem medlemmar i samfundet inlämnat skriftligt förslag, att bergsrådet *A. E. Althman* skulle kallas till hedersledamot i samfundet. Förslaget, som förordades av styrelsen, vann enhälligt understöd samt bordlades enligt stadgarna till påföljande möte.

§ 2. Ordföranden meddelade, att samfundet inbjudits genom en representant närvara vid invigningen av Smörexportaffären *Valios* och *Kemiantutkimus-Säätiös* nya biokemiska institut (*Biokemiallinen tutkimuslaitos*) och uttalade mötet önskningsmålet, att ordföranden skulle representera samfundet.

§ 3. Då samfundets förråd av äldre årgångar av Meddelandena var bristfälligt uppmanade ordföranden de medlemmar, som för-

fogade över äldre ströexemplar av tidskriften att godhetsfullt avstå dessa till samfundet.

§ 4. Ordföranden delgav mötet styrelsens planer med avseende å begäendet av samfundets 40-årsjubileum och vunno dessa mötets gillande.

§ 5. Doktor *Th. Brenner* refererade vissa delar av en av honom nyligen utgiven avhandling: Mineraljordarternas fysikaliska egenskaper: Bulletin de la Commission géologique de Finlande, N:o 94, 1931, 159 sidor. I sitt föredrag behandlade han frågan »om kolloidor i mineraljordarternas», under särskilt beaktande av de grundprinciper, som klargöra lerornas egenskaper.

Mineraljordarternas mineraliska beståndsdelar härstamma ur vår oorganiska berggrund och genom landisens inverkan ha de krossats mer eller mindre. Förvittringsprodukter och mineraliska nybildningar äro relativt sällsynta i de nordiska jordarterna. Lerorna innehålla huvudsakligen korn, som är mindre än 2 tusendedels millimeter i genomskärning, och bland dem kolloidala partiklar, vilkas medeldimensioner anses ligga mellan 1 tiotusendedels och 1 milliondedels millimeter.

Vattnet är en annan viktig beståndsdel i mineraljordarterna och kan förekomma i mycket växlande mängder. Dess molekyler ha en viss benägenhet att å ena sidan angöras vid mineralpartikelytorna samt att å andra sidan till följd av inneboende attraktionskrafter hållas bundna vid varandra. Under beaktande av den kinetiska rörelseenergin samt dessa tvenne egenheter hos vattenmolekylerna förklarades uppkomsten av vattenomhöljen omkring mineralpartiklarna. I dessa vattenomhöljen är vattnet viskosare än vanligt. Omhöljerna dels hindra mineralpartiklar, som med en ringa kraft pressas mot varandra, att komma i direkt beröring med varandra, dels funktionera de som ett lim, varigenom partiklar, som kommit varandra tillräckligt nära, bibehållas på bestämda inbördes avstånd.

Då partiklar med sina vattenomhöljen sjunka mot botten av en vattensamling, stanna små partiklar på längre avstånd från underliggande än större. Bladiga eller fjälliga partiklar äro både lätta och äga stor yta, vid vilken vattnet kan bindas. Ju större specifikyta en partikel har, på desto större avstånd från underliggande korn stannar den vid sedimentationens slut. Tillräckligt tunga korn sjunka däremot tätt intill underliggande.

En jordart, som innehåller små partiklar och särskilt sådana med fjälliga eller bladiga former, kan sålunda innesluta mera vatten än en sådan med större eller derba partiklar. Och ju mera vatten en jordart innehåller, desto mera kunna dess partiklar förskjutas i förhållande till varandra under inflytande av någon yttre kraft, och desto mindre förändras jordartens egenskaper genom förskjutningar i densamma.

Lerorna karakteriseras främst genom att de låta sig plastiskt formas, utan att nämnvärt förändra sin inre karaktär. Likaledes äro

lerorna ofta rätt vattenrika och kunna avgiva ansevärliga vattenmängder, utan att deras formbarhet försvinner. Dessa typiska leregenskaper kunna sålunda få sin förklaring under beaktande av att vattnet i hålrummen mellan mineralpartiklarna icke är lättflytande, såsom det fria vattnet, och att, emedan partiklarna äro små eller bladiga, den inneslutna vattenmängden kan vara stor per volymenhet, men att de enskilda hålrummen absolut taget ändå äro små.

Föreställningen om, att de kolloidala substanserna äro sammansatta av väl individualiserade partiklar av viss storlek, vilka partiklar reagera på bestämda sätt med sin omgivning, bör utgöra utgångspunkt för ett noggrant studium av leregenskaperna.

Med anledning av föredraget yttrade sig herrar O. Aschan och F. W. Klingstedt samt föredragaren.

Ordföranden framförde samfundets tack för föredraget.

§ 6. Professor *L. W. Öholm* höll ett föredrag om: »*Haber-Bosch'ska ammoniaksyntesen*».

Föredragaren erinrade om, att vid sekelskiftet den engelska kemisten Crookes förutspådde, att jordens naturliga förråd av kvävehaltiga konstgödningsmedel skulle vara förbrukade omkring år 1930, då följaktligen en kris skulle inträda. Oaktat vetenskapen ännu på 1880-talet ansåg det uteslutet att väte och kväve kunde bringas att direkt förena sig till ammoniak framställes numera största delen av världsbehovet av bundet kväve över denna förening, medan svårigheterna för kvävemarknaden hellre bero på en i förhållande till produktion och naturtillgångar alltför liten avsättning.

Grunden för den utomordentliga tekniska utvecklingen med avseende å kväveföreningarnas framställning har lagts av de tyska forskarna Haber och Bosch samt deras medarbetare genom ett intensivt vetenskapligt forskningsarbete berörande såväl de fysikaliska betingelserna som speciellt de för processen i främsta rummet viktiga katalysatorsubstanserna.

Föredragaren beskrev i anslutning till projektionsbilder de största tyska kvävefabrikerna, Oppauerwerken och Leunaverken samt de olika vid dessa fabriker genomförda kemiska processerna och för desamma använd teknisk utrustning.

Ordföranden tackade föredragaren.

§ 7. Docenten *K. Buch* redogjorde för fortsatta *undersökningar över kolsyresystemet uti havsvattnet*, omfattande en studie över temperaturberoendet hos kolsyrans första dissociationskonstant. Tidigare på olika håll utförda bestämningar av denna storhets temperaturkoefficient hade givit från varandra differerande resultat. Föredragaren påvisade, att detta huvudsakligast berott på, att undersökningarna utförts vid olika temperaturområden. Föredragarens bestämningar, utförda vid 10, 20, 25 och 35° stämde nämligen väl överens med tidigare bestämningar för samma temperaturer. Diss.-konstantens temp.-koefficient är ej konstant, utan avtar med stigande temperatur. För detta temperaturberöende hade en empirisk

relation uträknats. En sammanställning av de tillförlitligaste undersökningsresultaten i denna fråga utvisade, att kolsyrans diss.-konstant ($= 3.2 \times 10^{-7}$ för $t = 18^\circ$) samt dess temperaturberoende torde kunna anses med rätt stor grad av tillförlitlighet fastställda. Undersökningen publiceras uti Internationella Havsforskningskonsejlsens skriftserie, vadan beträffande sifferuppgifter och detaljer rörande undersökningen hänvisas till denna.

§ 8. Sihteeri luki lehtori *Gust. A. A. Aartovaaran* tiedonannon: »*Hajatietoja harvinaisista alkuaineista Suomessa*».

Lehtori Aartovaara oli jo 5—6 vuotta sitten karkearakeisissa pegmatiittijuonissa huomannut mineraalin, joka näytti ominaisuuksia, joita hän piti alkuaineelle 87 karakteristisina. Nämä ominaisuudet olivat: radioaktiivisuus, joka väheni ajan pitkään, kuumenttaessa poistuva alkalinen vesi ja radioaktiivinen kaasu sekä ohimenevä helppo sulavaisuus, 453° C, ja värin muutos. Preparaattien, joita hän oli lähettänyt professori *Allisonille*, Alabama, oli tämä katsonut sisältävän alkuainetta 87, kun taas professori *Magersilta*, Washington, jolle hän myös oli lähettänyt näytteitä, ei vielä ollut saapunut vastausta.

Impilahdelta löydettyssä monaziittimineraalissa oli todettu harvinaista alkuainetta hafniumia.

Suomalaisessa vuolukivessä oli lehtori Aartovaara löytänyt vaihtelevia määriä platinaa, osmiumia ja ruteniumia.

Med anledning av meddelandet uttalande sig herrar Tamelander, Wasastjerna, Wahl, Nybergh, Aschan och Östling.

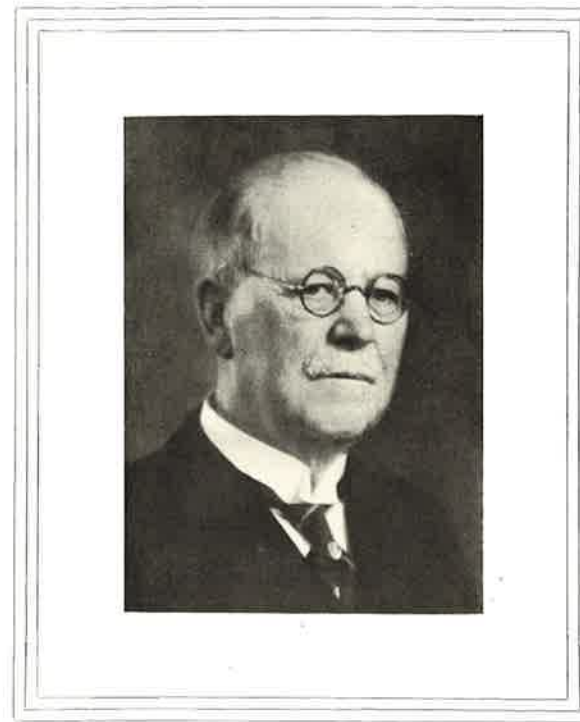
Ingeniör Tamelander meddelade, att han tillsammans med professor Komppa undersökt ett kopparkarbonat-silikat mineral liknande asperolith beträffande förekomsten av grundämnet 87. Indicer för förekomsten av detta element voro en lättflyktig klorid samt en röd linje i spektrum. Preparat hade översänts till professor Aminoff, Stockholm, samt till National Physical Laboratory, Eddington, men hade resultatens av undersökningarna ännu ej erhållits, dels icke varit entydigt bevisande för förekomsten av elementet 87.

Professor Wasastjerna ansåg Allison's magneto-optiska metod för elementens identifiering tillsvidare för litet provad.

Professor Wahl fäste uppmärksamheten vid att Papish, som ansågs hava isolerat elementet 87, funnit, att detsamma icke gav några linjer i det synliga spektrum samt icke var radioaktivt.

§ 9. Ingeniören *Joh:s Aschan* föredrog om: »*Dragprov med hela och fastlödda guld- och silvertrådar samt hårdhetsprov med guld- och silverplattor*» och ingår meddelandet i samfundets tidskrift.

Ordföranden tackade föredragaren.



Bergsrådet, filosofiemagister

A. E. Alftan

Kallad till hedersmedlem av Finska Kemistsamfundet å dess 40:de årsmöte den 11 december 1931.

Kemiska Sällskapet i Åbo — Turun Kemistiseura.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapet i Åbo ordinarie möte torsdagen den 12 februari 1931 kl. 19. Närvarande voro 11 medlemmar samt 5 studerande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av viceordföranden, professor W. Qvist.

§ 1. Att föra protokollet vid mötet utsågs ingenjören *A. Ringbom*.

§ 2. Protokollet från mötet den 26 april 1930 upplästes och justerades.

§ 3. Till ny ordinarie medlem i Sällskapet invaldes ingenjören *B. Otterström* på förslag av professorerna Qvist och Klingstedt samt till extra medlemmar magister *Anne-Marie Augustson* på förslag av professorerna Qvist och Klingstedt och ingenjör *Hj. Hildén* på förslag av doktor Pehrman och professor Qvist.

§ 4. Årsberättelserna för åren 1929 och 1930 upplästes.

§ 5. Revisionsberättelsen för år 1930 upplästes och godkändes räkenskaperna enligt revisoreernas förslag.

§ 6. Beviljades ansvarsfrihet åt den avgående styrelsen och kassören.

§ 7. Förrättades val av ny styrelse och utsågs till ordförande professor *W. Qvist*, till viceordförande doktor *P. Ekvall* till sekreterare och kassör ingenjör *A. Ringbom* samt till medlemmar i styrelsen professor *F. W. Klingstedt* och magister *E. Hofman*.

§ 8. Till revisorer utsågos ingenjör *A. Söderblom* och doktor *G. Pehrman* samt till revisorssuppleant ingenjör *T. Tollander*.

§ 9. Fastställdes medlemsavgiften för år 1931 till fmk. 10:— vilken av kassören skulle uppbäras samtidigt med 1930 års avgift fmk. 20:—.

§ 10. Professor *F. W. Klingstedt* höll ett föredrag om *högmolekylära ämnens egenskaper*. Föredragaren gav först en överblick av äldre och nyare åsikter om högmolekylära föreningars struktur. Tidigare ansågos ifrågavarande ämnen utgöra polymerisationsprodukter med hög molekylarvikt, men åren 1922—1923 sökte ett flertal forskare som Karrer, Hess, Pringsheim m. fl. visa, att nämnda föreningar i själva verket voro uppbyggda av enkla aggregat, grundmolekyler. I motsats till dessa forskare har Staudinger hävdadt det äldre betraktelsesättet, och under de senaste åren genom tabrika undersökningar visat att de högmolekylära ämnenas molekyler i själva verket bestå av långa keder eller ringar förenade med normala huvudvalenser. Föredragaren refererade de experimentella metoder Staudinger härvid använt sig av. Att tidigare små partiklar kunnat påvisas ansågs bero dels på det sonderfall de högmolekylära ämnena lätt kunna undergå, dels på falska molekylarviktsbestämningar.

Föredragaren berörde vidare de högmolekylära ämnenas karakteristiska egenskaper ifråga om vilka främst är att märka deras för-

måga att i lösning bilda högt viskosa vätskor med kolloidala egenskaper. Staudinger ansåg emellertid att härvid ej bildas kolloidala lösningar i vanlig bemärkelse utan att molekylerna i och för sig äro stora — utgöra s. k. makromolekyler. Huruvida dessa makromolekyler ytterligare förmå bilda sekundäraggreat var en fråga, som ännu var underkastad diskussion.

Föredragaren redogjorde därpå för de högmolekylära ämnenas kemiska omsättningar. Staudinger har visat att en kemisk reaktion kan äga rum utan molekylarviktsändring, vilket visar att association ej förefinnes. Av praktisk betydelse kunde kunskapen härav vara, då t. ex. kautschukens vulkanisering och cellulösans nitrering följaktligen kunna försiggå i makromolekylära system. Hög temperatur och stark väteionskoncentration spjälka emellertid lätt upp molekylen.

Föredragaren nämnde vidare att Staudingers undersökningar stämma väl överens med röntgenografiska undersökningar av cellulösan och framhöll slutligen som sin åsikt att Staudinger genom de gjorda arbetena på ett övertygande sätt visat riktigheten av de äldre teorierna, vilka med största sannolikhet komma att stå sig även i framtiden.

I anledning av föredraget yttrade sig doktor Ekwall.

In fidem:
Anders Ringbom.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapet i Åbo ordinarie möte fredagen den 27 mars 1931. Närvarande voro 8 medlemmar och 7 studerande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordföranden, professor Qvist.

§ 1. Protokollet från 12 februari upplästes och justerades.

§ 2. Till ny ordinarie medlem i Sällskapet invaldes ingenjör *Ole Lund* på förslag av professor W. Qvist och ingenjör A. Ringbom.

§ 3. Professor W. Qvist höll ett föredrag om reaktionen mellan aluminiumsalt och alkali-oxalater. Efter att hava berört de svårigheter, vilka existera vid analys av aluminiumsalter i allmänhet refererade föredragaren de metoder, vilka använts för bestämning av fri syra i aluminiumsalt. Då på grund av aluminiumsalternas starka hydrolys en direkt titrering är omöjlig, har av Feigl och Kraus en metod utarbetats, enligt vilken genom tillsats av kaliumoxalat aluminium överföres i ett komplext salt, och den fria syran bestäms genom tillsats av kaliumjodid och kaliumjodat, upphettning med ett överskott natriumtiosulfat samt återtitrering med jod. Denna metod hade emellertid föredragaren funnit giva falska värden på grund av tiosulfatets sönderdelning vid upphettning. Försök hade därför utförts på analogt sätt men vid rumstemperatur. Av försöken framgick att tiosulfatförbrukningen var beroende av för

det första tiden och för det andra oxalattillsatsen. Ifall lösningen fick stå tillräckligt länge förbrukades i samtliga fall betydligt mera tiosulfat än vad som motsvarade den fria syran, och var tiosulfatförbrukningen härvid mindre vid större oxalatkoncentration. Detta förhållande förklarades genom att den komplexa aluminiumoxalationen delvis spjälkts. Föredragaren redogjorde för de jämviktstillstånd vilka sannolikt reglera reaktionen och visade slutligen, hur det med kännedom om tiosulfatförbrukningens beroende av tid och oxalattillsats var möjligt att erhålla exakta värden för halten fri syra. Föredraget belystes med kurvor, vilka åskådliggjorde reaktionsförloppet beroende av ovannämnda faktorer.

§ 4. Ingenjör A. Ringbom höll ett föredrag om en potentiometrisk bestämningsmetod av lösliga karbonater. Föredragaren berörde först potentiometriska metoder i allmänhet och refererade därefter de försök, vilka gjorts att bestämma karbonater genom utfällning med silversalt, varvid dock otillfredsställande resultat erhållits. Föredragaren hade ur metallkarbonaternas löslighetsprodukter slutit sig till att man genom utfällning av blykarbonat borde erhålla goda värden och utfört analyserna genom att till karbonatlösningen tillsätta blynitrat och återtitrera blyöverskottet med kaliumferrocyanidlösning under upptagning av ferri-ferrocyanid-potentialen. Neutrala karbonater bestämdes på detta sätt utan komplikationer, vid bestämning av sura karbonater, måste hänsyn tagas till den frigjorda kolsyran. Föredragaren visade hur det med kännedom om de utfällda blysalternas löslighetsprodukter samt kolsyrans dissociationskonstanter var möjligt att härleda ett uttryck för felprocentens numeriska beroende av kolsyrekoncentrationen. Genom att avlägsna koldioxiden erhöles goda värden även vid analys av sura karbonater. Slutligen demonstrerade föredragaren den potentiometer, med vilken analyserna utförts.

I anledning av föredraget uttalade sig professor Qvist.

§ 5. Professor Qvist förevisade för de närvarande en till varusamlingarna förvärvad handelsprodukt.

In fidem:
Anders Ringbom.

Kemistsamfundet 40 år.

Av

Ossian Aschan.

*Framfört vid Finska Kemistsamfundets 40:de årsmöte
den 11 dec. 1931.*

Finska Kemistsamfundet har den dag som är, utvecklat sig till en vetenskapens härd, jämförbar med många liknande institutioner, även i länder med större möjligheter att i detta avseende göra sig gällande. För den nu verksamma yngre generationen av samfundets medlemmar torde det äga ett särskilt intresse att på denna dag, som högtidlighålles emedan årens tal sedan dess stiftande nu kan räknas i 4 decennier, få en kortfattad relation om huru det kom till och i början verkade. 'Såsom någon historik i allmännare mening må detta lilla bidrag, som tillkommit på styrelsens uppmaning, icke betraktas. En sådan är det skäl att spara till halvsekeldagen.

Närmast skall jag med några drag beröra de personer, som ursprungligen togo initiativet till samfundets bildande; att härvid ett par namn förbigås, som buros av personer, vilka deltog i det sammankallade första mötet men av en eller annan orsak senare anmälde sin avgång, må tillika bliva antecknat.

Det var i augusti 1891 frågan om att bilda en sammanslutning mellan våra kemister framträdde. Då jag efter hemkomsten från en mycket givande ettårig studieresa, med undersökningsarbete hos *Johannes Wislicenus* samt *Ostwald* i Leipzig och *Adolf Baeyer* i München, sammanträffade med min vordne lärare i kemisk teknologi vid Polytekniska institutet, kansli-rådet *Ernst Qvist*, väcktes denna av honom. Sedan även dåvarande kemieprofessorn vid universitetet, *Edv. Hjelt* uttalat sig i samma riktning, togs det första steget till tankens realiserande. Vid en längre angenäm aftonstund i Qvists hem disku-

terades de preliminära detaljerna av oss tre. En kallelse till ett konstituerande möte utfärdades och ägde rum kort därpå den 3-dje oktober.

I det följande skall jag till först i största korthet karaktärisera de båda nämnda personerna: *Qvist* såsom representant för den tekniska och *Hjelt* som bärare för de vetenskapliga studierna¹⁾ i kemi, och därefter beröra den dåvarande allmänna situationen på det kemiska området hemma och ute.

E. Qvist var till sin läggning konservativ samt utmärkte sig som en god lärare i sitt ämne, varvid han mindre intresserade sig för de tekniska metodernas och resultatens teoretiska sida än för att delgiva sin undervisning ett koncist och uttömmande innehåll. Sina intresserade elever hade han ständigt i gott minne ännu långt efter det de lämnat institutet, vilket de bl. a. med tacksamhet erfor genom att han t. o. m. utan deras anhållan gav dem rekommendationer för tillgängligt arbete ute i tekniken, vilket på åttio- och ännu på nittio-talet på grund av den skolade kemins eller kemiska teknologins rätt ringa uppskattning inom industriella kretsar var mycket välkommet. Som direktor för institutet omkring tiden för sekelskiftet fick han av eleverna i gemen det hedrande epitetet »fader vår». Det något skämtsamma inlägget pekar på att föremålet därjämte hade en icke ringa portion av gott humör. Lugn och något sävlig hade han som något lomhörd, även gåvan att icke höra när han inte ville det, t. ex. vid mindre trevliga invektiv inom lärarkollegiet. Att han var den första som uttalade tanken på kemisternas sammanslutning hos oss visar, att han trots sina c. 60 år redan i detta skede innehade en klar uppfattning om, huru mycket en på vetenskaplig bas vilande kunskap kunde bringa vår kemiska industri.

Edv. Hjelt var genast ense om vår tanke att sammankalla ett möte. Det var då 7 år sedan han intog sin kemiska lärostol. Härom meddelar han i sina utförliga memoarer, att han i slutet av sjuttio-talet, då han med filosofisk grad anträdde en längre studieresa till Tyskland, ingalunda kunnat föreställa sig en

¹⁾ Äldre läraren i kemi vid polytekniska institutet *H. A. Wahltorss*, elev av *Wöhler*, var visserligen som pedagog framstående men ointresserad för vårt initiativ.

några år senare så lycklig utgång av sina i början endast i teknisk riktning inställda praktiskt-kemiska studier. Gynnsamma omständigheter för honom här hemma, vartill vi snart komma, och ett ännu ej fullt, men med tiden snabbt utvecklat ingenium ledde emellertid utan svårigheter, likväl först efter ingående vetenskapliga undersökningar, lekande lätt till kemieprofessuren, och som vi väl veta, senare till en glänsande bana med en mycket ovanlig utveckling, varunder han genom sin politiska kapacitet förmådde främja sitt hemlands dyrbaraste intressen. Även detta är emellertid väl känt. Jag vill därför endast dröja vid att *Edv. Hjelt* redan vid sin nämnda vistelse för vetenskapligt arbete hade ett ypperligt tillfälle till en inblick i kemins segertåg i Tyskland, så i vetenskap som dess tillämpning, och att han därför var både intresserad och väl egnad att medverka i det ursprungliga triumviratet vid samfundets bildning, ordet nu använt helt och hållet i vardaglig bemärkelse.

Med *Hjelt* var det på grund av hans kritiska natur icke lätt att komma på förtrolig fot, men under ett längre intimare samarbete lärde man känna honom som en varmhjärtad, intelligent och vänfast natur. Som universitetslärare var han mycket uppburen av studenterna för sin humanitet samt den klokhet, varmed han skötte sitt långvariga rektorat. Hans fasta inställning som rektor och senare som vicekansler mot planerna att förryska universitetet är ju ännu allmänt känt, liksom även hans storpolitiska verksamhet under världskriget och därefter.

Men vi återvända till tiden i början av nittio-talet och kemins ställning här hemma. Tidpunkten för den ifrågasatta sammanslutningen var lämplig, ehuru antalet kemister ex professo egentligen var ganska litet. Undervisningen i kemi vid universitetet hade efter professor *Arppes* avgång ungefär 20 år tidigare och efterträdarens prof. *Chydenius'* långvariga sjuklighet blivit rätt försummad. Den idkades, vad högsta vitsordet beträffar, nästan uteslutande av blivande medicinare för deras då obligatoriska filosofiekandidatexamen, med det bristande intresset en preliminär grad framkallar. Men efter *Hjelts* utnämning i början av 80-talet hade dessa studier begynnadt få en större anslutning i och för sig. Vid polytekniska institutet, vars kemiska fackskola visserligen var den minsta, befann sig då den allmänna kemiska undervisningen genom docenten *Wahlforss'*

lärarförmåga i goda händer, och årligen utgick någon eller några på det kemiska området icke allenast kunniga, utan icke sällan även framstående och initivrika tekniker.

En och annan av dessa kemister med universitets- eller polytekniska studier, också de som avlagt examen på båda hållen, kompletterade vidare sina kunskaper vid utländska högskolor och närmast de tyska. De stiftade samtidigt bekantskap med de nya strömningar, vilka särskilt under 80- och 90-talet redan starkt gjorde sig gällande, nämligen det nyttiga, ja nödvändiga i att utvecklingen inom den kemiska industrin baserades på vetenskaplig grund och att en förfullkomning av det fabriktoriska arbetet endast kunde ske under vetenskapens tecken.

Emellertid var, hos oss, antalet kemister med teoretisk eller teknisk underbyggnad i början av decenniet före sekelskiftet icke stort. Det var därför nödigt att även söka förmå andra för den kemiska vetenskapen och dess tillämpningar intresserade personer att ansluta sig till den ifrågasatta föreningen. Därvid tänkte vi närmast på apotekarne i landet samt geologerna och mineralogerna. Dock förutsatte inträdet i samfundet avlagd examen i kemi antingen vid universitetet¹⁾ eller polytekniska institutet.

Det konstituerande mötet ägde rum den 3 oktober 1891 på Kleinehs hotel. Utom de redan nämnda initiativtagarna förmärktes bl. a. följande personer: bärgsintendenten Probus Solitander, fil. dr Vilh. Juslin, fil. kand. Hjalmar Modeen samt apotekarna filosofiedoktorn Lojander och fil. magistern Wegelius.

I egenskap av den äldste närvarande öppnade kanslirådet Qvist mötet, och som sekreterare fungerade O. Aschan. Ordföranden framhöll, »att associationen och sammanhålligheten visat sig vara lämpliga på alla områden av mänskligt vetande och på alla arbetsfält. Det vore högeligen önskvärt och lämpligt, att kemisterna, till en början i Helsingfors, sammanslöto sig för att sinsemellan diskutera om sina gemensamma angelägenheter.»

På en därom till de närvarande riktad fråga, huruvida de voro ense om denna åsikt samt villiga att sammansluta sig till en förening för detta ändamål, beslöts enhälligt att en sådan

¹⁾ Apotekarna avslutade som bekant redan då sin slutexamen vid universitetet.

skulle bildas. Ett utskott tillsattes bestående av Qvist, Hjelt och Wegelius samt mötets protokollist som sekreterare. Vid ett senare möte den 14 nov. upplästes ett av detta utskott utarbetat förslag till stadgar, som i huvudsak godkändes, men deras slutliga fastställande uppskjöts till ett senare möte den 11 december, varvid stadgarna definitivt godkändes¹⁾.

Redan från begynnelsen hade Kemistsamfundet att anteckna ett stort intresse. Detta framgick icke blott av att medlemmarnas antal var i starkt stigande, sedan även kemisterna i landsorten antecknat sin anslutning, utan också av det vida viktigare faktum, att föredragen och meddelandena vid mötena såväl om resultat av egna arbeten, som även referaten av viktigare undersökningar i utlandet voro stadda i raskt stigande. Av det av *Walter Qvist* år 1914 utarbetade synnerligt översiktliga och förtjänstfulla registret för publikationerna för de 22 åren 1892—1914 framgår, att antalet av samtliga dessa utgjorde 546. Över de följande 18 åren föreligger ännu icke någon sådan registrering, men då man ej har anledning att antaga, att nämnda period skulle innefatta en minskning, så kan man förutsätta en åtminstone analog vetenskaplig produktion under denna, d. v. s. 454 publikationer. Summan för hela 40-års-perioden skulle då approximativt taget utgöra det jämna talet 1,000, en produktion som ej kan anses ringa. Föredrag har aldrig saknats inom kemins och teknologins samt farmacins olika delar, och bland dem likaledes ett icke ringa antal av större betydelse, varav i början även sådana, som behandlade frågor inom metallurgin, geologin och mineralogin.

Under de första 10 à 15 åren utgavs samfundets publikationer under samarbete med tidskriften *Teknikern*, vars redaktion jag tillhörde, och däri de ingingo. Efter ombrytning fördelades uppsatserna i tur och ordning i oktavformat och sammanfördes vid årets slut i häften med omslag och titel såsom »*Finska Kemistsamfundets Meddelanden*». Härigenom erhöles samtliga medlemmar var sitt exemplar. Detta tillvägagående betungade icke synnerligt samfundets ekonomi. På förslag av *Gustaf*

¹⁾ En egendomlig tillfällighet vill, att årsmötet i dag 1931, då samfundet normaliter den 2 fredagen i månaden högtidlighåller sin 40-årsdag, också infaller på den 11 december.

Mattsson, som egnade samfundet ett icke ringa intresse och städse älskade utvecklings- och självständighetstanken, beslöt samfundet emellertid omkring år 1910, om jag ej missminner mig, att utgiva sina *Meddelanden* som en fristående publikation, varigenom bl. a. författarna kunde erhålla separater av sina publikationer, en nog så stor fördel.

Det skall här icke glömmas, att samfundet, lika litet som andra företag med ett redan från början stort medlemsantal, undgick att under tidernas lopp utsättas för motverkande initiativ från beslätktat håll. Det första framträdde kort efter dess bildning, då några kemiska kolleger i Helsingfors, vilka blivit inviterade att ingå i samfundet, icke allenast avvisade detta utan överenskommo att bilda en egen krets.¹⁾ Då dessa hade goda namn som kemister, hade samfundet naturligtvis gärna sett deras medverkan i sitt syfte. Men då orsaken till denna schism låg på det personliga området, voro utsikterna små att dessa differenser ens med tiden skulle utjämnas. Detta skedde ej heller, ehuru den ifrågasatta andra sammanslutningen icke blev långvarig och redan efter första året upplöstes.

Den andra schismen, som först för några år sedan inträdde och inom samfundet, är t. o. m. för den yngre generationen så bekant, att vi endast behöva erinra därom, att ett c:a 25 à 30-tal medlemmar av nationella skäl lämnade samfundet. För varje opartisk medlem av det därförinnan odelade samfundet är denna avgång svår att förstå, ännu i dag, då man vet, att detta under hela sin existens varit tvåspråkigt, samt att var och en kunde på sitt tungomål framföra sina föredrag och uttalanden samt också fick dessa införda i *Meddelandena* på vederbörandes språk. Det blev ej fullt klart, huruvida några konkurrenssynpunkter, eljes främmande för vetenskapliga strävanden, lågo till grund för schismen. Om så var fallet, blev aktionen likväl helt förfelad²⁾.

¹⁾ Docenten A. av Schultén, dr Anders Forsberg, magistrarna A. H. Petander och Allan Zilliacus och ett par andra kemister.

²⁾ Med avseende på en senare historik påminna vi här om det faktum, dels att en större kontingent än den härigenom avgående, kort efter denna schism, som väckte stor uppmärksamhet hos våra grannar i Norden, blev fullt kompenenserad genom att ett oväntat stort antal rikssvenska kemister nästan automatiskt inträdde i vårt samfund.

För övrigt blev det Kemistsamfundet beskärt, att under de gångna 40 åren kunna fortsätta sitt arbete ostört och onekligen med en framgång dess stiftare i tiden knappt kunde ha tänkt sig.

Men föreliggande ganska ofullständiga återblick på samfundets verksamhet under de förflutna åren blir enligt min uppfattning mycket ofullständig, om inte dess allmänna betydelse blir berörd. Jag nödgas därför ännu påkalla en stunds uppmärksamhet.

Vad först den härskande situationen här hemma på det kemiska området vid tiden för samfundets tillkomst vidkommer, så möter här en karg vetenskaplig jordmån. Denna blev dock småningom uppluckrad och besädd, mest medels utifrån av våra kemister hämtade erfarenheter. Nyare teorier, åskådningar och arbetsmetoder begynte bära en givande skörd, något som numera, ytligt sett, icke sällan betraktas som en lika enkel som given sak, ehuru den utgjorde ett resultat av mycket hängivet och medvetet inriktat personligt arbete. Häre har Finska Kemistsamfundet haft sin avsevärda del. Det är självfallet, att vetenskapliga strävanden och vunna goda resultat verka mera stimulerande i vidare kretsar genom det uttalade ordets makt, än om de skola göra sig gällande i de talrika utländska, ofta svårt tillgängliga tidskrifterna, där de gemenligen bliva okända för de flesta. Icke minst formellt givande, men även för sammanhållningen betydelsefulla hava dessutom de samkväm (s. k. eftersitser) visat sig, vilka redan från början infördes efter samfundets möten. Där var ordet fritt, där diskuterades särskilt kemisk-tekniska frågor, och under dem ha vänskapsband knutits, som blivit bestående, värmande och samlande. Kunde man om dem uppleta någon nackdel, så skulle denna otvivelaktigt bestå däri, att de för den yngre generationen kanske blivit något för depensiva och därför mindre besökta; men detta kan ändras. En vetenskaplig kemisk sammanslutning med en i det ena eller andra avseende teknisk läggning är, för att använda en ofta använd liknelse i andra fall, som honungen där bien söka näring för sig och sitt samhälle.

Kemistsamfundet har, vi upprepa det för att återgå till dess betydelse, i den dag som är utvecklats till en härd för ve-

tenskapen, som jämförd med många liknande institutioner i länder med större möjligheter kan i detta avseende göra sig gällande. För oss och särskilt den nu verksamma yngre generationen av dess medlemmar, torde det ha varit av intresse att på denna dag få en, visserligen endast ur minnet avfattad relation om huru det var, då samfundet bildades och verkade. Att denna relation ej nu kunnat utformas mera omfattande har även redan blivit sagt.

Till sist önskar jag framhålla, att Kemistsamfundet gott kan jämföras med många liknande institutioner i utlandet. Enligt personlig erfarenhet kan jag uttala detta om de motsvarande samfunden i de nordiska ländernas huvudstäder, men också om flere sådana med hemvist i landsorten där. I viss mån gäller detta även, att döma av referaten i tidskrifterna, förhållandena i de mindre associationerna i England, Amerika och Italien. Med undantag av Österrike befinna vi oss otvivelaktigt bättre ställda än den vetenskapliga produktionen i länderna i sydöstra Europa, sannolikt emedan i vårt samfund, likasom andra hos oss, den naturvetenskapliga forskningen redan under några decennier kan blicka tillbaka på en framgångsrikare period.

I dag, då samfundets 40-åriga tillvaro festligt begås, känner jag mig, såsom en av dess äldsta medlemmar, vid avslutningen av denna korta överblick befogad, att särskilt till de yngre och yngsta medlemmarna, till dem som förr eller senare skall ersätta oss äldre, rikta en maning, att med ett levande intresse omfatta arbetet inom samfundet och att ytterligare befordra och förkovra dess idé att samla, stärka och utveckla detta arbete enligt de numera 40-åriga traditionerna. Går dess arbetskurva ej vidare uppåt och avstannar dess utveckling i tillväxt, så förlorar vårt samfund sin samlande kraft och ledande ställning för Finlands kemister. Och därmed tillika den betydelse det nu har och i annat fall fortfarande skulle få inom kemin och dess tillämpningar på teknikens områden.

Om vattenhumus och dess betydelse för sjömalmsbildningen.

II. Försök att på syntetisk väg erhålla sjömalm samt resultaten efter en 25-årig inverkan.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets möte
den 14 oktober 1931.

Av
Ossian Aschan.

I mitt första föredrag senaste vår¹⁾ över denna humusart behandlades dess approximativa mängd i våra vattendrag, dess biologiska betydelse, sammansättning och allmänna egenskaper, vidare dess utfällning och syrakaraktär samt geologiska betydelse. Vidare meddelades vårt allmänna skema för klassifikation av humusämnen, vilka vi funnit uppträda i vida flere former än de få, man sedan Berzelii²⁾ dagar för c:a 100 år sedan vant sig räkna till dessa i ofantliga mängder i naturen uppträdande mellanprodukter av växtlivets nedbrytning.

Av resultatet över mitt långvariga arbete om vattenhumus, såsom jag betecknar de i mossar och kärr samt sumpmarker och på sjöarnas botten bildade, och i våra vattendrag upplösta, mer eller mindre gulbrunt färgade organiska ämnen, vilket arbete redan påbörjades i slutet på 1880-talet, skulle nu vid detta tillfälle återstå en relation³⁾ om de försök jag 1905 igångsatte för att pröva min hypotes om en medverkan av denna humusart vid sjömalmsbildningen, genom att på syntetisk väg söka påvisa en sådan bildning, samt huruvida en biologisk verkan därvid äger rum.

Dessa försök måste givetvis anställas i vida större skala än vanligt är vid laboriearbeten. Som försökskärl användes därför damejeaner med en kapacitet mellan 40 å 50 l. I försöksvattnet i dessa, utgörande Vanda ås dåförtiden endast delvis från vattenhumus befriade, som vattenledningsvatten i

¹⁾ Vid Samfundets möte den 23 februari detta år; se Samfundets Meddelanden 40, 23 (1931).

²⁾ Se Berzelius Lehrb. d. Chemie. 4 verbess. Original-Auflage. Bd. 8, 384 ff. (1839).

³⁾ En utförlig avhandling häröver skall inom kort publiceras i Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens skrifter.

Helsingfors använda vatten, infördes följande kvantiteter av de olika järnsalter, i tvänne fall även manganosalt, enligt tabell 1.

Tabell 1

Prov	Vatten	Järnsalt (mangansalt)	cm ³ använd lösning	På hela vattenmäng- den i g
1.	33 1	ferriklorid	65	0.96 Fe ₂ O ₃
2.	33 »	d:o	120	1.77 »
3.	35 »	ferriacetat	60	0.97 »
4.	35 »	d:o	13	0.21 »
5.	50 »	ferriklorid	15	0.22 »
6.	33 »	ferrosulfat	50	0.93 FeO
7.	40 »	d:o	15	0.28 »
8.	34 »	manganoklorid	34	0.694 MnO
9.	32 »	d:o	64	1.366 »
10.	32 »	ferrobikarbonat	—	0.182 Fe
11.	33.5 »	d:o	—	0.331 »
12.	8 »	färdig humat- fällning ¹⁾	—	— »

Utsatta för luften men medels steriliserade, hårda vaddproppar i mynningen, höllos dessa kärl 25 år efter påfyllningen och tillsatsen av en ringa mängd »ympningsmaterial» — fint fördelade partiklar av nyss upptagen sjömalm (från Liesjärvi i Nyland) jämte litet botten slam från upptagningsfältet — vid ganska jämn rumvärme. Om dessa tillsatser innehöllo malmbildande organismer, så var det icke uteslutet, att deras tillväxt skulle fortgå, och en malmlignande avsättning möjligen uppträda.

Under det första halvåret visade till först endast kärnen 8) och 9) med manganosalt en ringa svart bottenbeläggning, de övriga ingen förändring, utom 12), vilket prov redan från början såsom en fuktig och fast massa av ferrihumat var olika. Förändringen däri yttrade sig i en kraftig självreduktion av ferritill ferrostadiet. Provet bevarades ej längre än några månader. Inom flertalet försökskärl inträdde första året en avfärgning av de genom järn- resp. manganhumat brungult färgade lösningarna, delvis ock en mindre utfällning av mörkbruna flockar.

Under följande 24 år egnades icke proven någon mera ingående observation. Ett mycket beklagligt faktum var därunder, att icke mindre än tre försökskärl, nämligen 4), 5) och 8), genom rengöringspersonalens oförsiktighet söndrades. Lyck-

¹⁾ från de med Vanda-vattnet anställda reningsförsöken och föreliggande i form av en mjuk massa.

ligtvis utgjorde dessa kärl dupletter till tre andra med samma salter försatta prov. Men koncentrationen var likväl en annan. Vidare skedde ännu en annan malör under försökstiden, nämligen i proven 3) och 7) med ferriacetat resp. ferrosulfat, genom att en ringa mängd av vaddproppens nedre del lösgjorts och fallit in i vätskan. Detta framgick vid den slutliga undersökningen av resp. fällningar år 1930, varvid bomullsfibers kännpaka vindningar observerades. Ehuru dessa så vitt möjligt mekaniskt avlägsnades före filtreringen, blevo dock de senare elementaranalyserna av fällningarna härav påverkade, genom ett större tillskott av organisk substans, såsom vi skola finna. De sistnämnda kärlets innehåll blev likväl i vissa avseenden föremål för undersökning. Såsom prov med fullt normalt förlopp för en förändring under den 25-åriga försökstiden, återstodo proven 1), 2), 6), 9), 10 och 11).

Angående arbetsättet vid undersökningen meddelas här endast, att efter försökstidens slut de till först undersökta, merendels flockiga humatfällningarna, genom dekantering och omsorgsfull avsugning med vattenpump, samt torkning vid 105—110° till konstant vikt¹⁾, isolerades i form av nästan svarta, ihopsintrade och kantiga brottstycken, vilka klingade mot glas samt metall och icke uppmjuknade i beröring med vatten. De underkastades sedan elementaranalys till sin kol- och vätehalt, varjämte glödningsförlusten bestämdes. Återstoderna efter denna voro för järnhumaten röda eller gulaktigt röda och gävo rött streck, varför de åtminstone till mycket övervägande mängd bestodo av ferrioxid. Manganhumatet, i prov 9) (se ovan), kvarlämnade däremot vid glödningen en helt svart återstod, vilken vid behandling med saltsyra utvecklade klor; en kvantitativ analys²⁾ ledde till att mangan här var något högre oxidrat än 3-värd. Den ringa kvävehalten bestämdes ej direkt för att spara på det rara analysmaterialet. Vid färskas ferrihumater har den visat sig vara ringa och sällan överstiga något mer än 2 % av humusandelen i dessa; då denna andel här endast är en kvarleva av den ursprungliga, så kan kvävemängden ej håller vara stor.

Det största intresset vid vår undersökning koncentrerade sig på analysen av de 25-åriga fällningarna, vilka undergått ovan angivna förbehandling. I följande tabell 2 angives detta

¹⁾ Som vi redan förut funnit, tåla humusämnen ej en högre upphettning än 110°, utan att avgiva organisk substans i gasform.

²⁾ Denna utfördes ingående av mag. O. R. Stenberg, vilket med tacksamhet anföres.

omfattande analysmaterial. Tillika anföres, för att underlätta översikten, de beräknade mängder Fe₂O₃, FeO, MnO och Fe, som motsvarade de ursprungliga tillsatserna av oorganiska salter till lösningarna i försökskärnen, ävensom den ursprungliga vattenmängden:

Tabell 2.

Analyser över de 25-åriga humaterna.

Prov: nummer	År 1905 använd		Tillsats på hela vattenmängden: Fe ₂ O ₃ ; FeO; MnO; Fe i gram	För analys använd torkad humatfällning	Oorganisk analysrest efter glödning		Glödningsförlust i g	Resultat av elementar analyserna			
	mängdvatten i liter	samt tillsatta salter			i g	i %		CO ₂ i g	H ₂ O i g	C i %	H i %
1. 33		Ferriklorid	0.96 Fe ₂ O ₃	0.2781 g	0.2060	74.07	0.0721	0.1265	0.0741	12.4	2.96
2. 33		do	1.77 »	0.3869 »	0.3120	80.64	0.0749	0.0920	0.040	6.47	1.11
3. 35		Ferriacetat	0.970 »	0.2783 »	0.1710	61.14	0.1073	0.2241	0.0414	21.90	1.66
6. 33		Ferrosulfat	0.93 FeO	0.2892 »	0.2225	76.93	0.0667	0.1098	0.0203	10.35	1.11
7. 40		do	0.28 »	0.3347 »	0.1833	54.76	0.1514	0.2329	0.0919	18.96	3.05
9. 32		Manganoklorid	1.366 MnO	0.2962 »	0.2463	83.15	0.0499	0.0584	0.031	5.71	1.05
10. 32		Ferrobikarbonat	0.182 Fe	0.2869 »	0.2218	77.31	0.0651	0.1099	0.0409	10.42	1.55
11. 33.5		do	0.331 »	0.2908 »	0.2201	75.65	0.0707	0.1252	0.0432	11.31	1.65

Man finner, att den vid glödning av de 25-åriga humaterna i försökskärnen resulterande oorganiska analysresten, vars medeltal vi beteckna med *a*, vida överväger motsvarande medeltal för den organiska resten *b* (glödningsförlusten).

Denna ur den viktiga tabellen 2) framträdande erfarenhet är egnad att belysa de förvandlingar våra humater undergått under försökstiden. Ett härför karaktäriserande talvärde, vilket vi benämnt koncentrationstalet, erhålles uti kvoten $\frac{a}{b}$.

Härvid uteslutas emellertid de som nämnt genom bomull från vaddpropparna i försökskärnens mynning förorenade humaterna ur kärnen 3) och 7). Denna abnormitet ger sig även tillkänna genom de synnerligt höga värdena för kolhalten hos dessa prov, nämligen ca 22 % och 19 % (se tabellen). De redan nämnda sex proven, som återstå, åskådliggöras i följande tabell 3 jämte sina koncentrationstal, varvid således, jämte den oorganiska analysresten (a), den organiska andelen i form av glödningsförlusten (b) ånyo för överskådlighetens skull angives:

Tabell 3.

Koncentrationstalet för humaterna efter 25 år.

Prov	a. Oorganisk analys- rest, nästan uteslu- tande bestående av ferri-(mangan-) oxid	b Glöd- ningsför- lust	Koncen- trationstal $\frac{a}{b}$
1.	0.2060 g	0.0721	2.86
2.	0.3120 »	0.0749	4.17
6.	0.2225 »	0.0667	3.33
9.	0.2463 »	0.0499	4.94
10.	0.2218 »	0.0651	3.41
11.	0.2201 »	0.0707	3.11
Medeltal	0.2381 »	0.0666	3.58

Detta medeltal 3.58 ber jag auditoriet hålla i minnet.

I sammanhang med det föregående är det av intresse att erfara huru förhållandet a/b utfaller, då den oorganiska komponenten icke är enhetlig utan i form av glödgningsåterstod består av de vanliga mineralämnena i våra inlandsvatten, samt att ånyo få en viss uppfattning om huru mycket vattenhumus i medeltal utföres ur landet. Denna kvantitet, 1,400,000 ton, framgår ur mina tidigare på hösten 1905 utförda analyser över vattnet i Finlands sju största floder, vilka tillsammans taget utföra *niotionedelar av hela avflödet till Finska och Bottniska viken. Förhållandet a/b framgår ur tabell 4:*

Tabell 4.

Koncentrationstalet för indunstrnings-återstoden i Finlands största floder.

Floder	Totalmängd upp- lösta ämnen	Oorganiska ämnen (a)	Glödgnings- förlust (b)	$\frac{a}{b}$
Vuoksen vid Kexholm	3.90 g	2.04 g	1.86 g	1.10
Kymmene elv	4.09 »	1.83 »	2.26 »	0.81
Kumo- »	4.74 »	2.60 »	2.14 »	1.21
Ijo- »	3.64 »	1.44 »	2.20 »	0.66
Uleå- »	5.46 »	3.28 »	2.18 »	1.05
Kemi- »	5.62 »	3.68 »	1.94 »	1.90
Torneå- »	3.72 »	2.40 »	1.32 »	1.82
Medeltal	4.45 g	2.46 g	1.98 g	1.29

Dessutom har jag tidigare undersökt några finska insjöar med starkare humushaltigt vatten; undersökningarna stå i gemenskap med Vanda vattnet, vilket också i ofiltrerat tillstånd är rätt starkt färgat av vattenhumus. Dessa undersök-

ningar ha varit egnade att belysa det normala viktsförhållandet mellan oorganisk (a) och organisk substans (b), ävensom koncentrationstalets storlek ute i naturen, till jämförelse med dess belopp i de uti försökskärlen efter 25 år resulterande humaterna. I tabellen 5 häröver äro även de uträknade talen över vattnet i *Starnberger See* i Ober-Bayern, den enda utländska sjö med mycken vattenhumus, varöver vi funnit analyser i litteraturen¹⁾. De finska sjöarna äro följande:

Tabell 5.

Koncentrationstalet för humusrika sjöar.

N:r	Sjö	Prov- tagningen	Oorganiska ämnen (a)	Organiska ämnen (b)	$\frac{a}{b}$
1.	Starnberger See	?	8.17 g/100 l	5.75 g/100 l	1.42
2.	Kalaton	14/4 1902	35.11 %	64.89 %	0.54
3.	»	juli 1901	5.94 g/100 l	6.50 g/100 l	0.90
4.	Lojo sjö	24/10 1905	2.46 g/100 l	2.08 g/100 l	1.19
5.	Myllylampi	jan. 1901	42.54 %	57.46 %	0.74
6.	Ulkonlampi	10/1 1901	3.28 g/100 l	3.61 g/100 l	0.91
7.	Heinälampi	» »	3.38 g/100 l	3.98 g/100 l	0.85
	Medeltal	—	—	—	0.86

Siffrorna i tabell 5 för a) och b) äro dels direkt bestämda, dels utgöra de summan av enskilda analystal. Överensstämmelsen mellan talen av de båda slagen är visserligen sällan fullständig men koncentrationstalen a/b = 0.86 varierar högst på några enheter av första decimalen.

Detta tal 0.86 är redan av betydelse för vår utredning. Emellertid förfoga vi över ett ännu direktare, äldre analysmaterial för frågans avgörande, nämligen över undersökningar av med ferriklorid ur *Vanda-vattnet utfällda humater. Därigenom kunna vi få en uppfattning om, huru mycket den direkt i form av Fe₂O₃ fastställda järnhalten — utgörande den vida övervägande oorganiska beståndsdelen — tilltagit i förhållande till de organiska beståndsdelarna (glödgningsförlusten). I tabell 6 anföras dessa analyser:*

¹⁾ Starnberger-sjöns koncentrationstal ha vi, på grund av att vår torknings-temperatur 105—110° icke, utan en vida högre använts vid torkningen, inte medtagit vid uträkningen av vårt medeltal i tabell 5.

Tabell 6.

Ferrihumater i Vanda å; deras koncentrationstal.

Prov	Provtagningsdatum om sådant föreligger	Fe ₂ O ₃ i %	Organiska ämnen i %	a b
		(a)	(b)	
1.	3/12 1888	56.6	43.4	1.30
2.	Januari 1900	43.6	56.4	0.77
3.	April 1901	44.5	55.5	0.80
4.	6/10 1905	50.0	50.0	1.00
5.	1905	57.0	43.0	1.33
6.	Datum saknas	43.5	56.5	0.77
7.	» »	43.3	56.7	0.76
Medeltal:		48.4	51.6	0.94

Medeltalet 0.94 leder till det viktiga resultatet, att det vid igångsättningen av våra försök vid 25 år sedan använda, på vattenhumus rika vattnet i Vanda å, vid de sedan år 1888 under samma betingelser som nu utförda försöken med ferriklorid, givit oss ferrihumater, vilka till ungefär lika delar innehålla den organiska av i huvudsak ferrioxid (a) bestående och den organiska beståndsdelen (b). Av särskilt intresse är att detta tal 0.94 nästan sammanfaller med koncentrationstalet 0.86 för våra i tabell 5 ovanangivna på vattenhumus rika insjöarna. Denna överensstämmelse kan knappt vara alldeles tillfällig.

Vi komma nu till den icke mindre intressanta uppgiften om järn- och manganhaltens tillväxt under 25-åriga försökstiden.

Vår tidigare tabell 3 visade koncentrationstalet $\frac{a}{b} = 3.58$ för våra humater i de 8 försökskärlen. Detta förhållande mellan de vid glödningen av dessa humater resulterande mängderna organiska och organiska beståndsdelar utgör ett mått på järn- och resp. manganhaltens förändring under försökstiden. Skillnaden mellan detta tal och koncentrationstalet 0.94 för våra tidigare analyser av de med ferriklorid omedelbart utfällda humaterna enligt tabell 6, således $3.58 - 0.94 = 2.64$, anger åter i medeltal den ungefärliga minskningen, som de ursprungliga humusbeståndsdelarna i försökskärlen undergått under de 25 åren, och utgör i det närmaste tre fjärdedelar av dessa. Tillika närmar sig detta resulterande tal 2.64 sjömalmsstalet ute i naturen, vilket bl. a. framgår av ett större antal analyser¹⁾ över sjömalmer i östra Finland.

Vid övervägande av orsakerna till den betydliga koncentrationstillväxten för järn- resp. manganhalten under försökstiden, möter oss närmast frågan om denna framkallats på biologisk eller

¹⁾ Joh:s Aschan. Föredrag vid Kemistsamfundets möte den 9 febr. 1906.

rent kemisk väg. Ett försök att utreda frågan måste beakta å ena sidan både sammansättningen och den kemiska naturen hos den humusart, som deltagit i våra försök, och å den andra, naturen hos de i Vanda vattnet upplösta andra oorganiska beståndsdelarna.

Den i ofantlig mängd¹⁾ i Finland årligen alstrade vattenhumusen ter sig genom våra undersökningar som en svag syra, med varken oxiderande eller reducerande egenskaper, och är den nästan lika indifferent som de växtsubstanser, varur den alstrats. Dess sammansättning närmar sig enligt våra analyser, om den till ca 2 % uppgående kvävehalten fränses, vissa kolhydraters nämligen den hos polysackariderna. Härtill kommer att det till försöken använda Vandavattnet innehåller små mängder alkali-, ammonium- samt kalcium- och magnesiumsalter, ävensom något fosfater och svavel i organisk bindning. Då därtill luftsytret haft tillträde till kärleens innehåll samt temperaturen varit lämplig, så synas de biologiska förutsättningarna ha varit uppfyllda, sedan vi även som nämnt genom en inympning med små nyssupptagna mängder bottenlam samt pulveriserad sjömalmsörjt för en livskraftig sådd. Vi kunna därför icke tänka oss, att den observerade koncentrationsoökningen endast vore ett resultat av en rent kemisk process. De inympade organismerna ha i så fall icke tillhört de egentliga malmalstrarne eller också, om en malmbildning, något som icke är osannolikt, förutsätter en samverkan av flere arter organismer, att alla dessa icke varit företrädda. Eller saknades måhända någon för malmbildningen nödig annan faktor? Av största intresse är nu, att ett av kärle, nämligen det med mangansalt försatta provet 9), uppvisar ett unikt positivt resultat.

Innan vi övergå till detta prov, måste det likväl framhållas, att de medelst järnsalter framkallade humatfällningarna under mikroskopet, och särskilt tydligt i fuktigt tillstånd, visa fristående under försökstiden avskiljda ogenomskinliga svarta korn eller centra. I vissa fall, t. ex. i prov 6), voro de av en något betydligare storlek, i andra, såsom i prov 7), mindre till storlek och antal. Sistnämnda omständigheter rätta sig efter den tillsatta järnmängden. Kornen lösa sig med ferrireaktion i utspädd saltsyra. På grund av deras ogenomskinlighet, mängd och utseende kan det icke betvivlas, att de äro bildade under försökstiden, och sannolikt är, att dessa korn framkallat den nästan 3 gånger större ökningen i de ursprungliga humatfällningarnas väsentligen av järn- (mangan-) -oxid bestående organiska andel (se ovan). Skulle nämligen dessa svarta korn vara på kemisk väg utfällda oxider (resp. hydroxider), så hade dessa, otvivelaktigt fördelats jämnt inom humatflockarna och endast

¹⁾ Se vårt första föredrag den 23 febr. 1931 häröver, F. Kemistsamfunds Meddel. 40, sid. 24.

meddelat dem en under mikroskopet något mörkare nyanserad färgning men icke uppträtt såsom ogenomskinliga svarta korn.

Vidare undgår man icke den lika nära liggande konsekvensen härav, att dessa korn äro bildningar av biologisk natur, emedan de äro runda och isolerade från varandra. Man har svårt att tänka sig annat, än att de fått denna form, om de icke alla småningom, under den av oss ovan fastställda förbrukningen av det organiska materialet i de utfällda humatflockarna, vuxit ut från var sitt lilla centrum. Närmast synes oss kunna tänkas en »järnbakterie».

Här skulle således ändå föreligga skäl, som också hänvisa på en slags malmbildning, ehuru denna till sin form avviker från den genom sina kända, i rent mekaniskt hänseende alldeles olika former uppträdande sjömalmen.

Vi övergå nu åter till den kemiska sammansättningen hos den organiska andelen av våra 25-åriga humatfällningar.

För att erhålla någon uppfattning härom, då denna andel på grund av sin ringa mängd och gelatinösa beskaffenhet icke kunde isoleras, använda vi nu talen i tabell 2 över elementaranalyserna av de vid 105—110° torkade fällningarna, dock med utslutning av de i proven 3) och 7), vilka blivit förorenade av bomullstrådar (se sid. 3). Vidare beräknas glödningsförlusten såsom Fe_2O_3 resp. Mn_2O_3 , ehuru dessa oxidmängder också innehålla små kvantiteter av andra utfällda oorganiska beståndsdelar ur Vandavattnet. För det tredje beräkna vi som syre den viktmängd som återstår, sedan summan av procenttalen för kol, väte och Fe_2O_3 (Mn_2O_3 i provet 9) subtraherats från 100 %¹⁾. Följande tabell 7 innehåller de ur tabell 2 härledda ifrågavarande talen:

Tabell 7.

Syrehalten i humatfällningarna i kärten år 1930.

Prov	Fe_2O_3 resp. Mn_2O_3 i %	C %	H %	O beräknat %-tal
1.	74.07	12.41	2.96	10.56
2.	80.64	6.47	1.11	11.78
6.	88.39	10.35	1.11	11.69
9.	83.15	5.71	1.05	10.09
10.	77.31	10.42	1.55	10.72
11.	75.65	11.31	1.65	11.39
Medeltal	79.87	9.45	1.57	11.03

¹⁾ Egentligen borde denna skillnad utgöras av syre + kväve. Men då den ringa kvävemängden sannolikt ursprungligen förekommit i polypeptid-form (albuminatform), så har den antagligen hydrolyserats till ammoniak och kvarblivit i filtratet.

Av tabellen framgår ett oväntat faktum. *Oaktat variationerna i halten av de oorganiska andelarna samt kol- och vätehalten i de olika försökskärlets humatfällningar, äro de efter den långa försökstiden uti de organiska substansmängderna i de olika försökskärnen förekommande syremängderna nästan alldeles lika stora. Emellertid blir detta faktum mindre problematiskt vid tanken på, att de mängder vatten med den humushalt, som ursprungligen införts i kärnen, varit nästan lika stora och härstammat från ett och samma vattendrag. Även blir detta lättare förklarligt, om syretillskottet, såsom vi förmoda, förmedlats genom en av samma mikroorganismer föranledd process.*

Av intresse är vidare, att med de i tabell 7 erhållna medeltalen i procent: C 9.45; H 1.57; O 11.03, uträkna medelsammansättningen för den organiska andelen av våra föreliggande försöksresultat. Kalkylen ger talen I, vilka nära överensstämma med polysackariderna procenttal II (med den ringa kvävehalten oberäknad):

	I.	II.
C	42.9 %	44.4 %
H	7.1 »	6.18 »
O	50.0 »	49.38 »

Vi anteckna därför återigen, att denna organiska, summariskt bestämda andel till sin sammansättning närmar sig den, som tillkommer dessa i övervägande mängd förekommande beståndsdelar i växterna, varav humusämnen bildas. Såvitt ett analysmedeltal av denna art kan anlitas, något som med hänsikt till de påpekade analogiförhållandena icke synes oegentligt, så skulle det således även ge oss en överblick av det kemiska förloppet vid våra humaters oxidation under försökstiden. Det kunde i såfall tolkas så, att vid den av oss under 25-års-perioden betydliga anrikningen av de oorganiska andelarna i humaterna, ett likformigt och samtidigt angrepp på samliga smådelar av deras massa icke ägt rum, utan blott en del humatkomplexer blivit därav berörda, medan andra alls icke eller endast obetydligt blivit påverkade. I de förra hade då koncentrationen i ett visst moment försiggått ända till en något så när slutlig, låt oss kalla det en malmbildning, i de senare skulle den ursprungliga humatsammansättningen förblivit, t. ex. på grund av en utebliven lokal inympning mindre förändrad. Genom detta förklaringsätt skulle även vår ovan anförda mening, att de nu i alla humatflockar förekommande svarta kornen vore bildade på biologisk väg, få ett stöd.

Vidare meddela vi här analystalen

$$C = 11.93 \% \text{ och } H = 2.53 \%$$

för det såsom ympningsmaterial i försökskärnen använda botten-slammet från Liesjärvi malmförande sjö. Återstoden efter denna operation, ett brunaktigt grått prov, som var fritt från vegetabiliska rester, uppslammades, filtrerades och torkades vid 105—110°. Det gav vid behandling med saltsyra en på järnsalt reagerande lösning. — Ovannämnda analysstal likna dem i tabell 7 och sammanfalla nästan med talen

$$C = 12.41 \% \text{ och } H = 2.96 \%$$

för den 25-åriga humatfällningen i vårt kärl 1. i denna tabell. Här föreligger således sannolikt en med dem i våra försökskärl liknande produkt, bildad ute i naturen, vilket är en erfarenhet av särskilt intresse. Man undgår nämligen ej heller den ganska nära liggande tanken, att här skulle förefinnas en analogi även i biologiskt hänseende, enär provet ur botten-slammet användes till inympningen av försökskärnen, samt att också orsaken till de svarta malmkornens bildning i humatfällningarna härigenom kan spåras. Tyvärr tillät icke det ringa uppslammade provet någon mera ingående analys.

Vi övergå nu till vårt prov 9, med en ursprunglig tillsats av 1,366 g manganoklorid till 32 l Vanda vatten.

I detta prov uppstod 1905 inom kort en liten svart bottenbeläggning som senare försvann, och under det första halvåret observerades en likaledes svart, mindre betydlig humatfällning, vilken först senare blev mera fullständig. Vid filtreringen på hösten 1930 erhöles som vanligt ett klart färglöst filtrat, utan smak och lukt. Fällningen, (som vi kalla (1.) visade sig betydligt kornigare än de i de andra kärnen. Vikten efter torkningen (105—110° C) uppgick till 0.6318 g.

Vid tömningen 1930 framträdde på försökskärlets sidor alldeles vertikalt gående breda och svarta strimmor (2). och dessutom uppskattningsvis flere än ett 100-tal vid bottenen fastvuxna runda och vårtformiga avsättningar (3). De båda senare behandlas till först.

I vår första bild 1. framträder damejeanen 9). Det viktiga i denna bild är, att alla strimmor gå fullt vertikalt. De utgöra ett ojävbart bevis på, att de framkallats genom inympningen. Det i vatten uppslammade fint fördelade materialet härav har på kärlets väggar uppritat de rätlinjiga vägar, tyngdkraften gjort gällande och därvid kvarlämnat serier av virulenta frön till strimmorna. Av identifieringsintresse finna vi överst på den fotografiska bilden ännu den på kärlet med fettkrita anbringade dateringen 13/V 05, då provet påfylldes, samt att uppgifterna 32 l H₂O och MnCl₂ äro synliga.



Bild 1.

Ännu tydligare än på de fotografiska bilderna 1) och 2) framträdde dessa malmlänkande konkretionerna uti det tömda kärlet 9)¹⁾. Redan på grund härav kan det icke betvivlas, att dessa strimmor framkallats genom en biologisk inverkan och att ympningsmaterialet innehållit de verksamma organismerna härför.

Den följande bilden 2. återger de runda konkretionerna på försökskärlets botten. Kärlet 9) befinner sig nu i nästan horisontal ställning, men framtill i något höjt läge. Bottnen av kärlet avtecknar sig som en eliptisk ljusare ring nertill. På större delen härav framtrada tydligt de ovannämnda svarta och alldeles runda avsättningarna (3). Att detta kärl är detsamma som i bild 1. framgår dels av de även här upptill, men även till vänster rätt tydligt skönjbara svarta mot kärlets botten riktade strimmorna (2), varav vi finna att samma kärl fotograferats. Då de runda konkretionerna (3), trots den starka belysningen äro alldeles svarta och alls icke te sig genomskinliga, så äga de en relativ höjd över sitt fäste. De komplettera vår uppfattning att de, liksom de vertikala strimmorna, framkallats på biologisk väg.

Vad sammansättningen angår, så upplösa de sig lätt under klorutveckling i saltsyra till en gulaktig lösning, som också innehåller järn, (härstammande från Vandavattnet, som tidsats innehållit en till 0.02—0.007 g uppgående järnhalt pr l),

¹⁾ Detta förevisades under föredraget.

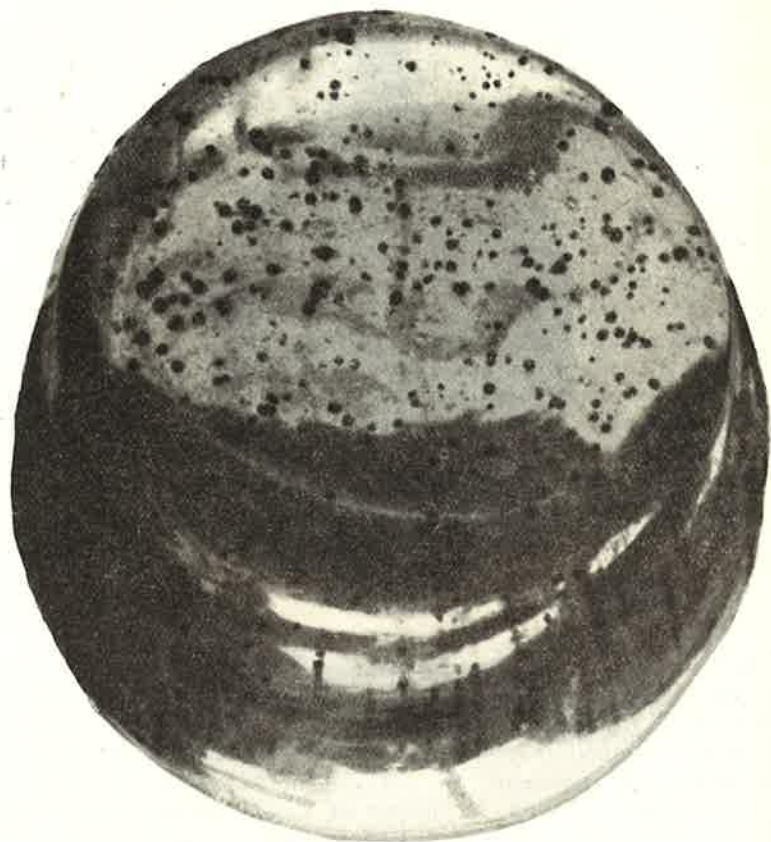


Bild 2.

varvid en ringa flockig fällning, synbarligen av kiselsyra, utfaller. Häri föreligger en annan analogi med de starkt manganhaltiga sjömalmer, som förekomma i nordöstra Savolaks och till ett antal av 18 fyndorter undersökts av Joh:s Aschan¹⁾. I tvänne av dessa är manganhalten, beräknad som seskvioxid, vida övervägande i förhållande till ferrihydroxiden, med 36.6 % och t. o. m. 42.0 % av den förra och 20.5 % till 27.8 % av den senare. Sådana malmer äro svarta till färgen och kallas ofta »potatismalm». En sådan är också en av E. A. Tommila under min ledning för en tid sedan vid universitetets kemiska laboratorium undersökt malm från Onkamo sjö, Värtsilä, med 39.3 % Mn_2O_3 och 25.5 % Fe_2O_3 samt organiska ämnen 17.84 %; (bild 3). Den svarta »potatisen» uppvisar också lju-

¹⁾ Föredrag vid februari-mötet 1906 i Finska Kemistsamfundet.

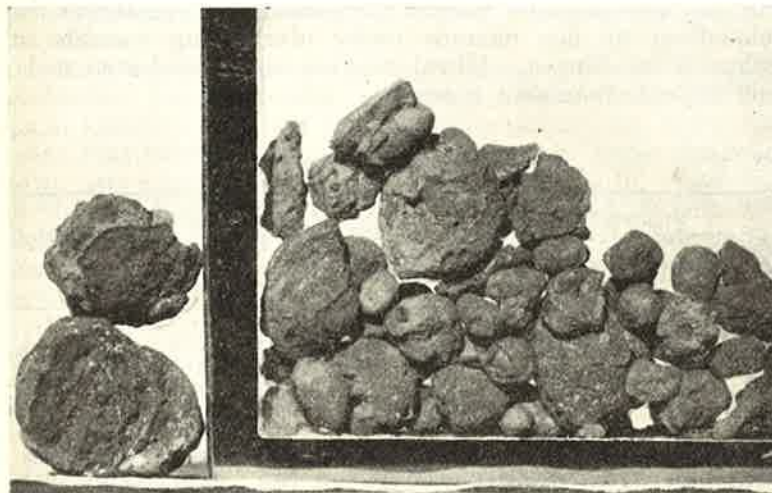


Bild 3.

sare skikt inuti eller utanpå, vilket är av intresse. Som andra beståndsdelar erhöles i denna malm: vid torkning avgående vatten 9.60 %; i utsp. saltsyra olösligt 6.44 %; Al_2O_3 , P_2O_5 samt CaO 3.32 % (MgO saknades).

Sammansättningen av de med 3. betecknade svarta flockarna i föreliggande kärl 9) anfördes redan under denna nummer i tabell 2 ovan. Därav finna vi att mot den organiska analysresten 0.2463 g (83.15 %) svarar en glödningsförlust av endast 0.0499 (16.85 %).

Enligt den av mag. O. R. Stenberg utförda analysen av den oorganiska andelen i den torkade svarta humutfällningen (3) ha vi en halt av Mn_2O_3 av 45.9 % mot en $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ uppgående till 17.5 %, däri halten av aluminium torde vara jämförelsevis ringa. Såsom viktigt är att märka, att man i de fuktiga flockarna också här kunde under mikroskopet skönja de svarta isolerade kornen, som vi funnit i alla våra järnhaltiga humatflockar i försökkärnen. Koncentrationstalet a/b för de nämnda Mn-flockarna uppgår till 4.94 och är det allra största i våra 25-åriga fällningar. Vi finna därför all anledning att på de vägande, tidigare angivna skälen, även för flockarna i detta prov 9) antaga, att dessa äro av biologisk natur, varför malmbildande organismer ingått i kärlnnehållet.

Angående den mycket arbetsgivande men föga resultatrika undersökningen över beståndsdelarna uti filtraten i försökkärnen

kan jag slutligen vara alldeles kortfattad och framskjuta dess behandling till den nämnda under utarbetning varande utförliga avhandlingen. Likväl angivas analysresultaten nedan i de följande tabellerna 8 och 9.

Tabell 8.
Syreförbrukningen i filtraten.

Prov	Ursprungligt tillsatt		På hela vattenmängden	n/100 KMnO ₄ -lösning		cm ³ antal per 100 cm ³ filtrat	KMnO ₄ mg/l
	vatten i l	järn-(mangan)-salt i g		använd	normal		
1.	33	Ferriklorid	0.96 Fe ₂ O ₃	22.2	21.76	1.76	5.6
2.	33	d:o	1.77 »	21.9	21.68	1.68	5.3
3.	35	Ferriacetat	0.97 »	23.3	23.07	3.07	9.7
6.	33	Ferrosulfat	0.93 FeO	25.3	25.05	5.05	16.0
7.	40	d:o	0.28 »	30.5	30.20	10.20	32.2
9.	32	Manganoklorid	1.366 MnO	23.0	22.77	2.77	8.8
10.	32	Ferrobikarbonat	0.182 Fe	23.3	23.07	3.07	9.7
11.	33.5	d:o	0.331 »	25.5	25.25	5.25	16.6

Tabell 9.
Beståndsdelarna i filtraten.

Prov	Cl	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O ¹⁾	Summa oorganisk (g pr l) 1930
1.	0.0446	0.0090	0.0130	spår	0.0067	0.0048	0.0009	0.0025	0.0815
2.	0.0976	0.0098	0.0127	O	0.0069	0.0055	0.0014	0.0047	0.1386
3.	0.0230	0.0165	0.0138	O	0.0016	0.0046	0.0007	0.0036	0.0638
6.	0.0076	0.0071	0.0281	spår	0.0030	0.0048	0.0012	0.0009	0.0527
7.	0.0059	0.0056	0.0073	O	0.0021	0.0052	0.0009	0.0036	0.0306
9.	0.0236	0.0059	0.0027	spår	0.0019	0.0037	0.0007	0.0024	0.0409
10.	0.0038	0.0120	0.0035	spår	0.0120	0.0050	0.0013	0.0053	0.0429
11.	0.0117	0.0095	0.0072	spår	0.0019	0.0022	0.0011	0.0024	0.0360

Den betydligare syreförbrukningen i de 25-åriga filtraten av proven 6), 7) och 11) angiva, att ferrostadiet fortfarande reducera större mängder permanganat. Även för det andra provet (3) av samma slag kan en eljes omotiverad syreförbrukning här antecknas. — Någon annan påtagligare ökning kan ej utläsas ur tabellen.

I tabell 9, som åter omfattar endast de åtta vid den analytiska undersökningens början 1930 som intakt funna försökskärnen, anges endast de direkt bestämda viktmängderna uti

¹⁾ Kalihalten endast ringa.

den oorganiska andelen av de i 1 liter av filtraten upplösta komponenterna.

Talen i tabell 9 förete icke några säregna, för de olika försökskärnen karaktäristiska egenheter. Vissa beståndsdelar, såsom kisel syra, natrium och möjligtvis aluminium, hava sannolikt rönt tillskott från försökskärnens väggar under den långa tiden. Att klorhalten är hög i proven 1), 2) och 9), vilken blivit försatta med ferriklorid resp. manganoklorid, är icke förvånande. Filtraten av dessa reagerade surt och vid indunstningen avgick saltsyra, påvisad utom genom lukten medels ammoniak.

Att filtraten ägde en frisk smak och voro alldeles färglösa samt fria från järn- resp. manganföreningar är tidigare omnämnt.

På grund av innehållet i detta föredrag, anser jag mig kunna uttala följande

Generella slutsatser.

1) En bildning av en syntetisk, manganrik och till sammansättningen med en verklig sjömalms överensstämmande produkt har på biologisk väg ägt rum i vårt för c:a 25 år sedan med manganklorid samt med ett på vattenhumus rikt flodvatten försatta försökskärl.

2) Därtill har nu fastställts, att de såväl i detta som i de andra försökskärnen inom samma tidsperiod bildade järn- och manganhaltiga humatfällningarna innehålla fristående, mikroskopiska samt ogenomskinliga, runda centra, som med stor sannolikhet ha uppkommit på biologisk väg.

3) Vår tidigare för c:a 25 år sedan uttalade och redan då på ganska starka grunder vilande hypotes¹⁾, att sjömalms uppkomst sker genom inverkan av mikroorganismer och under förmedling av de vattenlösliga humusämnen, vilka vi nu betecknat som vattenhumus, har härigenom visat sig motsvara verkligheten.

¹⁾ Finska Vetenskaps-Societetens Bidrag, 66 häftet; sidd. 151—157 (1906, tryckt 1908).

Dragprov med hela och fastlödda guld- och silvertrådar samt hårdhetsprov med guld- och silverplattor.

Meddelat vid Finska Kemistsamfundets möte
den 13 november 1931.

Av

Joh. Aschan.

Vid kemisk analys av metallegeringar få vi noggrant veta, vilka mängder av ämnen ingå i legeringen och sålunda kunna vi t. ex. konstatera, att den ej har den erforderliga sammansättningen. Däremot framgår icke av analysen, hurudan den *inre strukturen* är hos metallstycket, emedan den kemiska analysen kan utföras först sedan legeringens fasta tillstånd blivit förstört. Legeringarnas inre struktur studera vi med tillhjälp av metallografin, vilken vetenskap lär, att, ehuru metallstyckets yta är glänsande som glas, metallerna likväl äro uppbyggda av små kristaller, vilka hållas ihop med tillhjälp av kohesionskraften. Den undersöker uppkomsten, tillståndet och förändringarna hos den inre strukturen samt huru dess beskaffenhet inverkar på metallernas egenskaper. Dess hjälpmedel äro mikroskopet, slipskivan och pyrometern. Medan den kemiska analysen upp-lyser oss om legeringens sammansättning, låter metallografin oss veta kristallisationsföreteelserna i den stelnde metallsmältan samt den fasta, stelnde metallens inre struktur.

Då man i ett metallografiskt mikroskop undersöker ett gjutet metallstycke, kan man se, att de uppkomna kristallerna äro av olika beskaffenhet och storlek, beroende av att avkylnings-spänningar uppkommit, till följd varav legeringens mekaniska egenskaper försämrats. För att förbättra dessa egenskaper behandlar man i industrin metaller samt isynnerhet dessas legeringar antingen vid vanlig temperatur eller ock i upphettat tillstånd med mekaniska krafter såsom smidning, pressning, dragning, valsning o. s. v., varigenom deras mekaniska egenskaper synbarligen förbättras. Metallerna bliva tätare, hårdare och mera tånjbara. Då man i mikroskopet försöker att utröna orsakerna härtill, märker man, att de enskilda kristallerna bli-

vit mindre, jämnstora och uttånjda i utsträckningsriktningen. Den struktur kallar man tågig eller valsningsstruktur. De bearbetade metalldelarnas hållfasthet och hårdhet hava märkbart tilltagit, varemot deras tånjbarhet genom bearbetningen i kallt tillstånd har minskats, varigenom spänningar uppkomma i dem samt de bliva spröda och erhålla lätt sprickor. Av dessa skäl böra kallbearbetade arbeten tid efter annan utglödgas, varigenom de bliva åter mjukare och tånjbarare.

Till ex. för guldsmederna är det viktigt att veta, huru stor hållfastheten och hårdheten hos de av dem använda legeringarna äro. Då dylika undersökningar åtminstone hos oss ej blivit utförda, beslöt jag utföra dylika i Tekn. högskolans materialprovninganstalt. En guldsmed hade vänligheten att tillverka de för provningen nödiga försöksstyckena.

I. Dragförsök med hela guldtrådar.

Provstyckena hade följande sammansättning:

Märke.	997/1000 guld.	Koppar.	998/1000 silver.	Halt.
N:o 1	20 gr	8.88 gr	4.80 gr	592/1000
N:o 2	20 »	8.64 »	5.04 »	»
N:o 3	20 »	8.40 »	5.28 »	»
N:o 4	20 »	8.02 »	5.66 »	»
N:o 5	20 »	7.62 »	6.06 »	»
N:o 6	20 »	7.24 »	6.44 »	»
N:o 7	20 »	6.84 »	6.84 »	»
N:o 8	20 »	6.44 »	7.24 »	»
N:o 9	20 »	6.06 »	7.62 »	»
N:o 10	20 »	5.66 »	8.02 »	»
N:o 11	20 »	5.28 »	8.40 »	»
N:o 12	20 »	4.25 »	2.09 »	757/1000

Provstyckena hade blivit utglödade efter kallvalsningen. De voro kvadratiske 3 × 3, så att genomskärningsytan var 9 mm². Följande resultat erhöles vid avprovningen:

Märke.	Mållängd.	Brottblastning.	Brotthållfasthet.	Brottförlängning.
N:o 1	75 mm	615 kg	68.3 kg/mm ²	25.7 %
N:o 2	»	524 »	58.2 »	18.9 %
N:o 3	»	536 »	59.5 »	11.0 % ¹⁾
N:o 4	»	540 »	60.0 »	24.6 %
N:o 5	»	533 »	59.2 »	17.0 % ¹⁾
N:o 6	»	532 »	59.1 »	17.0 %
N:o 7	»	507 »	56.3 »	16.2 %
N:o 8	»	548 »	66.0 »	12.0 %
N:o 9	»	594 »	60.8 »	17.0 %
N:o 10	»	611 »	67.8 »	3.8 % ²⁾
N:o 11	»	488 »	54.2 »	9.2 %
N:o 12	10 mm	434 »	48.2 »	50.0 %

¹⁾ Brott nära märket. ²⁾ Brott vid märket.

Av provresultaten framgår att hållfasthet och töjningen för 14 karats guld är nästan av samma storlek som hos mjukare stålsorter. 18 karats guld är redan betydligt mjukare och tånjbarare än 14 karats guld.

II. Hårdhetsbestämningar.

Dessa utfördes medelst två olika metoder: med *skleroskop* och enligt *Brinells kulprov*. Vid den förra provningsmetoden låter man en med diamantspets försedd hammare falla mot provstyckets slätslipade yta; ju större hårdheten desto högre återstudsar hammaren. I tabellen anges medeltalet av 3 försök. Brinells kulprov utföres genom tryck av en 10 mm stålkula med 3,000 kg kraft tryckes mot provstyckets släta yta under 15 sekunder. Den erhållna fördjupningens diameter uppmättes noggrant och från en tabell erhålles *Brinells* motsvarande *hårdhetstal*. De utglödgade provstyckena voro 30 × 30 mm och tjockleken 2.5 mm. Följande avprovningresultat erhöles:

Märke.	Skleroskop-hårdhet.	Brinells hårdhetstal.
N:o 1	37	179
N:o 2	38.6	170
N:o 3	39	183
N:o 4	38	166
N:o 5	36	166
N:o 6	33	159
N:o 7	32.6	159
N:o 8	32.3	159
N:o 9	30.6	156
N:o 10	36.6	149
N:o 11	34.3	149
N:o 12	29.3	134

Även av hårdhetsproven framgår, att hårdheten hos 14 karatsplattorna är nästan lika stor som hos mjukare stålplattor samt att 18 karats guld är betydligt mjukare än 14 karats.

III. Dragprov med lödda guld- och silvertrådar.

För en del hantverkare såsom guldsmederna är det viktigt att känna lödningsfogarnas hållfasthet. Då ringar böra utvidgas, öppna sig dessas lödfogar, ifall ej ett hållfast och lämpligt lod blivit använt vid lödningen av fogen. För att utröna olika lödfogars hållfasthet, fastlödtes trådstycken av guld och silver med olika slags lod. För jämförelses skull utfördes dragprov jämväl med hela trådar. De fem första guldprovstyckena i nedannämnda tabell voro rätvinkliga 2 × 2 mm, de sju följande runda med 3 mm diameter. Silverprovstyckena voro rätvinkliga 3 × 3 mm. Vid försöken erhöles följande resultat:

a) Guldprovstyckena.

Lodets sammansättning.

Märke.	758/1000 guld gr	994/1000 silver gr	Koppar gr	Messing gr	Kadmium gr	Brotthållfasthet kg/mm ²	Brotttöjning %
Hel	Hel	—	—	—	—	48.5	29.0
N:o 1	7.5	0.3	1.0	—	1.2	43.2	10.2
N:o 2	10.0	3.0	—	—	—	36.5	6.2
N:o 3	5.0	—	—	—	0.2	39.0	10.0
N:o 4	10.0	0.2	—	—	—	37.7	9.6
N:o 5	10.0	1.0	—	—	—	19.89	Ej best.
N:o 6	10.0	0.5	—	1.5	—	41.9	»
N:o 7	10.0	0.9	—	0.3	—	37.1	»
N:o 8	10.0	1.0	0.5	—	—	25.19	»
N:o 9	7.5	0.3	1.0	—	1.2	33.1	»
N:o 10	5.0	—	—	0.5	—	37.1	»
N:o 11	5.0	—	—	1.0	—	37.74	»

b) Silverprovstyckena.

Lodets sammansättning.

Märke.	813/1000 silver	Messing	Zink	Kadmium	Brottblastning	Brotttöjning
Hel	813/1000	—	—	—	34.6 kg/mm ²	18.0 %
N:o 1	4.0 gr	1.0 gr	—	—	31.1	» 10.0 »
N:o 2	4.0 »	1.0 »	0.5 gr	—	31.5	» 14.0 »
N:o 3	5.0 »	4.0 »	—	1.0 gr	28.4	» 6.4 »
N:o 4	5.0 »	3.5 »	—	1.5 »	33.2	» 22.2 »

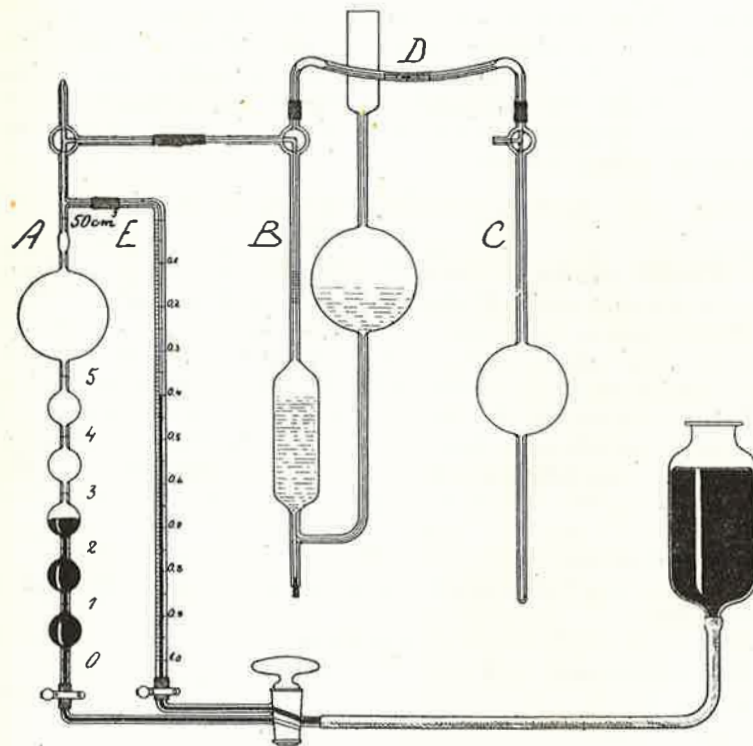
Av dessa resultat framgår, att de moderna kadmiumhaltiga loden giva goda resultat sannolikt beroende av kadmiums desoxiderande egenskap.

Apparat för bestämning av koldioxid uti en gasblandning.

Av
Kurt Buch.

Föreliggande apparat konstruerades ursprungligen i samband med en experimentell undersökning över jämvikten mellan kolsyran i atmosfären och havsvatten och var speciellt avsedd för analys av gasblandningar, vilkas CO_2 -halt varierade inom vidare gränser, än som pläga förekomma vid vanliga analytiska uppgifter, med bibehållande av nödig analytisk noggrannhet för hela det avsedda halt-området. Gränserna för de CO_2 -halter, som vid förenämnda undersökning kunde ifrågakomma, lågo mellan den vanliga atmosfäriska halten 0.03 % samt 100 %. Konstruerandet av en apparat, som ger tillförlitliga analysresultat för hela detta område, är naturligen vanskligt. Som exempel på, inom huru trånga gränser olika apparater arbeta, må nämnas *Aug. Kroghs*¹ apparat för bestämning av CO_2 uti den atmosfäriska luften, vars halt-kapacitet är mellan noll och 0.3 % CO_2 . En CO_2 -halt av 0.03 % kan förmedels densamma bestämmas med c:a 5 % noggrannhet. I allmänhet torde kunna sägas, att vanliga analytiska apparater giva noggranna resultat endast inom en haltsamplitud av en potens på 10. Föreliggande konstruktions arbetsområde ligger mellan c:a 0.2 och 10 % CO_2 -halt. Dock kunna även såväl högre (ända till 100 %) som lägre halter bestämmas, vardera dock med mindre noggrannhetsgrad än uti nämnda arbetsområde.

Apparaten utgör en modifikation av *Kroghs* nämnda luft- CO_2 apparat, och består av följande delar (Fig.). Luftpipetten A, som avser att upptaga analysluften. Densamma består av en större kula, rymmande 45 cm^3 samt 5 smärre, rymmande envar 1 cm^3 . Från denna pipett avgrenas en mikropipett E, rymmande 1 cm^3 (= en liten kulas volym) samt indelad uti 100 skalstreck. Volymen mellan varje skalstreck alltså = 10 mm^3 . Uppskattas kan 1 mm^3 . Övriga apparatdelar äro identiska med *Kroghs* apparat och utgöras av en lutpipett B, som absorberar koldioxiden, en jämförelsepipett C av ungefär samma volym som luftpipetten samt emellan dem ett indexrör D med en oljedroppe uti, förmedels vilken luftpipett och jäm-



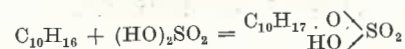
förelsepipett före och efter CO_2 -absorptionen inställas på lika tryck. Det hela är sänkt uti ett vattenbad. De övre kranarna äro ovanom badet. Samtliga pipettens nedre ändar äro stuckna genom gummikorkar uti vattenbadets botten.

Analysen utföres i det närmaste på samma vis som med *Kroghs* apparat. Analysluften intages genom att sänka kvicksilvret uti luftpipetten, ända till skalstreck nedänför den nedersta kulan. Pipetten bör städse innehålla någon droppe vatten, att luften ständigt är fuktmättad. Mikropipetten hålles fylld med kvicksilver samt röres ej. B, A och C inställas på lufttryck. A och C förenas även med index D, vars läge avläses. Här-efter avstänges indexet, luften överföres uti B samt om några minuter tillbaka, så att lutens meniskläge blir det ursprungliga. Kviksilverytan uti luftpipetten, som nu står någonstades *inuti* en kula flyttas härefter, genom att sänka kvicksilvret uti E, till närmast högre belägna skalstreck *mellan* tvänne kular och fixeras med klämskruven, varefter fininställning sker genom att förena E och C med index samt inställa detta uti sitt ursprungsläge med mikropipettens klämskruv. Överföring till lutens upprepas, tills fininställningen ger oförändrat

Tabell 1.

Försök	I.	II.	III.
Syrans styrka	65 %	60 %	65 %
Tid i timmar	4 1/2	4 1/2	1/2
Temperatur	-6°	-8°	+3°
Sur svavelsyreester C ₁₀ H ₁₇ .O.SO ₃ H...	21 %	11 %	23 %
Oförändrat kamfen	16 %	17 %	—
Blandning av reaktionsprodukter	47 %	68 %	67 %

Reaktionen förlöper på följande sätt:



För att lära känna den avsedda isoborneolmängden, fastställdes denna genom acetylering, med påföljande förtvålning av den direkt erhållna blandningen, till sin största mängd bestående av isoborneol och kamfenhydrat, såsom i de tidigare försöken varit fallet. Resultatet var följande, medan mängden av oförändrat kamfen framgår ur försöken I, II och III i tabell 1:

Tabell 2.

	I.	II.	III.
Isoborneolmängden beräknad på ursprungligen använt kamfen	14.9 %	25.5 %	16.0 %

Härvid är att märka, att den starkare koncentrerade svavelsyran tillika gav upphov åt c:a 12—20 % kondenserade kolväten, sannolikt till största delen bestående av polymeriserat (till en del dimolekulärt) kamfen. Denna produkt fördelade sig vid destillationen (tryck 12 mm) på följande fraktioner:

c:a 40 % vid 185—203°
 » 21 » 203—205°
 Rest 29 %, en viskos brun olja.

b) Den enligt ovanstående intermediärt bildade *sura svavelsyre-estern* (se i formeln ovan) isolerades på följande sätt. Reaktionsprodukten, en trögflytande opaliserande olja utfälldes med vatten, och därtill fogades de genom tvänne eterextraktioner av de ur vattenskiktet erhållna resterna av samma produkt. Genom effektiv omskakning med sodalösning avskiljdes estern från de neutrala delarna. Den alkaliska lösningen var rätt beständig vid vanlig värmegrad men grumlades vid kokning, varvid en vit fast produkt bildades, vars uppberetning angives nedan. Vid ansyrning med saltsyra höll sig lösningen oförändrad åtminstone någon timme.

Då den alkaliska vattenlösningen, vilken i koncentrerad form framkallar en tvållik glatthet på huden, efter behandlingen med soda fick stå i luft eller indunsta, avskiljdes ett natriumsalt i glänsande fina nålar, vilka innehöllo kristallvatten. Sedan saltet i vakuum förlorat detta, kvarbliver en bländande vit porös något hygroskopisk massa, som ånyo upplöst faller bariumklorid. Vid upphettning på platinaspattel högt över fri låga antände sig massan lätt. Den svartnar, men vid glödning bildas till först NaHSO₄, som avgiver vita ångor (av svavelsyra) och kvarlämnar en vit återstod.

0.1393 g vattenfritt Na-salt kokades en längre tid och vattenlösningen utfälldes med BaCl₂; därvid erhöles 0.1015 g BaSO₄. Ber. SO₄ 41.74 %; funna 41.01 %.

För att fastställa den i estern ingående terpenradikalens natur kokades den med saltsyra ansyrade lösningen tills ett filtererat prov ej vidare grumlades vid fortsatt kokning, varefter den fasta alkoholen avfiltrerades, torkades och acetylerades. Genom denna bestämning fastställdes, att den bildade alkoholen innehöll endast 10.2 % isoborneol eller borneol¹⁾. Kokades den *alkaliska* lösningen av natriumsaltet en längre tid, så erhöles 7.6 % av en likadan fast alkohol.²⁾

c) *Huru isoborneol* (50 g teknisk från Schering med smältp. 196°) *förhåller sig kraftig omrörning med 300 g 65-proc. svavelsyra*, varvid benzol icke tillsattes, framgår av följande försök, vilka, liksom även de senare med borneol och kamfenhydrat, med avseende på de föregående voro av intresse. Dessa utfördes vid vanlig temperatur. Produkten utgjorde en färglös, trögflytande olja, vilken uppberetades såsom ovan enligt a) och b), utom att kamfen icke förefanns såsom i dessa försök. Eterextraktionen gav en trögflytande olja (42 g eller 84 % av ursprunglig isoborneol), varvid endast 3.7 % terpenalkohol och c:a 40 % av över 230° kokande kondensationsprodukter resulterade, medan den i mindre mängd närvarande sura svavelsyreestern sönderdelades.

d) *Då samma försök utfördes med borneol*, erhöles nästan ingen sur svavelsyreester. 90 % av borneolen återfanns oförändrad.³⁾

¹⁾ Egentligen kunde ensamt borneol föreligga, men luktsinnet tydde dock på övervägande isoborneol.

²⁾ Vid den redan för omkring 20 år sedan av den ena av oss utarbetade katalytiska kamfenframställningen i stort, vilken sedan dess varit i bruk i tekniken, är borneol ofördelaktigare som råmaterial än isoborneol.

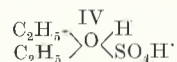
Under alla omständigheter framgår av de många försöken, att ett dåligt utbyte av de erhållna alkoholerna C₁₀H₁₇.OH resulterar även vid lägre temperatur vid inverkan av relativt stark svavelsyra på kamfen.

³⁾ Detta faktum, noggrannt utarbetat, skulle sannolikt leda till en metod att åtskilja borneol och isoborneol, något som tillsvidare ej lyckats.

II. Inverkan av dietyloxoniumsulfat på borneol, isoborneol och kamfenhydrat.

Litteraturuppgifter.

a) Tidigare har påvisats¹⁾, att om man försiktigt, under effektiv avkylning och kraftig omrörning sammanblandar lika moler svavelsyre-monohydrat och dietyleter, så erhålles en något trögflytande förening vid vanlig temperatur, som endast långsamt och först efter ett par månader sönderfaller i vakuum, dels i sina komponenter, men till en mindre mängd även i etylsvavelsyra och etylen (detta kolväte blev dock ej påvisat). På grund av sin bildning och sitt förhållande föreligger här utan tvivel det sura nedanstående *dietyl-oxoniumsaltet*, vid vars på ovanangivet sätt skeende bildning en »neutralisering» av »basen dietyleter» och svavelsyran äger rum, och detta liksom vid annan saltbildning under ganska stark värmeutveckling:



Detta dietyloxoniumsulfat är av desto större intresse, som det lätt förmedlar olika omsättningar, varav vattenadditionen till omättade kolväten och andra omättade föreningar omedelbart närmare studerades i citerade avhandling.

Numera hava vi undersökt dess förhållande till de tre borneolerna men även på ett antal andra alkoholer samt omättade kolväten. Därnäst meddelas även resultatet av vår undersökning med användning av liknande dialkyloxoniumsalter, vilka härleda sig från diamyleter och svavelsyra.

b) Emedan vi i föreliggande undersökning funnit, att kamfen (jfr ovan) med 60- à 65-procentig svavelsyra lätt och till betydlig mängd bildar en relativt beständig svavelsyreester, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{OH}$ (se ovan), som antingen uppkommer under direkt addition eller som till en del, efter omlagring, övergått i motsvarande isobornylester (se nedan), så anställdes försök att vid lägre temperatur och mildare inverkan få samma omsättning till stånd. Vi valde därtill ovannämnda dietyloxoniumreaktion, *dels ånyo med kamfen, dels även enligt en ny modifiering av försarandet, nämligen under inverkan av borneol, isoborneol och kamfenhydrat på dietyloxonium-reagenset.*

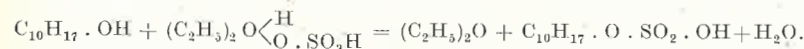
I. *Borneol*, ren (smp. 203°) till en mängd av 15.4 g (1/10 mol), infördes småningom i 3 portioner i en förut under — 5° beredd lösning av 7.4 g vattenfri eter och 9.8 g svavelsyra å

¹⁾ *Aschan*, Über Additions-katalysen mittels Diäthylloxoniumsalzen. *Arrhenius'-Festschrift*. Meddelande från Svenska Vetenskaps-Akademiens Nobel-Institut, Bd. 5, Nr 8 (1919).

100 %. Sedan reaktionsvätskan avlägsnats från köldblandningen och fått något uppvärmas, dock ej över 20°, samt åter avkylts före varje tillsats av borneolen, fick produkten stå 2 h vid vanlig temperatur, utan att en stegring vidare förmärktes, ehuru en del förblev olöst. Härefter infördes produkten droppvis i ett överskott av sodalösning, den olösta delen upptogs medels två eterextraktioner, och den klara alkaliska lösningen försattes med koksalt, varvid ett natriumsalt utföll rikligt i silverglänsande små fjäll. Saltet torkades i vakuum och löstes i absolut alkohol, varefter alkohollösningen avfiltrerades och indunstades. Detta upprepades 2 gånger, och hade återstoden då förlorat sin klor- och sulfat-reaktion. Ur den erhållna vita återstodens koncentrerade vattenlösning kunde ett bariumsalt i glänsande fjäll, och ett kalciumsalt i platta nålar utfällas rena.

Ovannämnda tvänne eterextraktioner kvarlämnade efter eternas avdunstning 9.1 g borneol av smp. 199°, utan att polymerisationsprodukter således uppträdde. Natriumsaltet av borneolsvavelsyreestern, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONa}$, erhöles, torkat 48 h i exsickator, i rå form till en mängd av 5.3 g.

Medels dietyloxoniumsaltet hade det således lätt lyckats att vid vanlig temperatur överföra borneol i dess sura svavelsyreester:



Analys: 0.2830 g torkat Na-salt kokades upplöst i vatten 18 h, varefter den filtrerade lösningen utfälldes med BaCl_2 ; 0.2517 g BaSO_4 erhöles, motsvarande 36.67 % SO_4 ; ber. 37.50 %. — Sedan 0.3027 g av samma ursprungliga Na-salt kokats 18 h med en lösning av 0.3 g calc. soda i 50 cem vatten och därefter blivit försatt med ett överskott av utsp. saltsyra samt utfällts med BaCl_2 , erhöles 0.0522 g (7.10 %) BaSO_4 . Därefter kokades filtratet 24 h, varvid 0.2239 g BaSO_4 (30.40 %) ånyo utföll, inalles således 37.50 %.

Smältpunkten för den tillika avspjälkta *borneolen* utgjorde 199—200°.

Vid upphettning av 0.2414 g av natriumsaltet erhöles 0.066 g Na_2SO_4 , eller Na = 8.85 %, mot den teoretiska mängden 9.00 % Na.

2. *Teknisk isoborneol* (smp. 196°). Framställningssättet och de använda kvantiteterna voro desamma som vid borneolförsöken, varemot mängden av de erhållna produkterna något varierade.

Av den ursprungligen använda 15.4 g isoborneolmängden återvanns genom eterextraktion 8.9 g (såsom råprodukt), vari

isoborneolhalten genom acetylering fastställdes till 25.6 %; samtidigt bildades kamfen och kondensationsprodukter. Natriumsaltet av den sura isobornylsvavelsyreestern (?) erhöilo vi till en mängd av 5.6 g och utgjorde den, liksom bornylföreningen en vit massa av små glänsande kristaller. Saltet sönderdelades i motsats till det beständigare bornylderivatet, mycket lätt, t. o. m. i torr form i exsickator delvis inom några dagar. Det erhöills fritt från oorganiska salter genom dubbel upplösning i alkohol, filtrering och indunstning av filtratet vid vanlig temperatur.

Analys: a) 0.2870 g gav vid 2 timmars kokning i soda-alkalisk lösning, ansyrning med utspädd saltsyra och utfällning med bariumklorid 0.2448 g BaSO₄ (35.26 % SO₄). Efter förnyad kokning av det sura filtratet erhöills ytterligare 0.0169 BaSO₄ (2.46 % SO₄), således tillsammantaget 37.66 %; beräknat 37.50 %.

b) 0.3338 g natriumsalt gav vid liknande behandling 0.2849 g (35.11 %) och 0.0222 g (2.74 %) BaSO₄, sammantaget 37.85 %.

c) 0.331 g natriumsalt gav vid glödning 0.0921 g Na₂SO₄, eller 9.0 % Na; ber. 9.0 %.

3. *Kamfenhydrat* (nyssdestillerat, ur pinenhydroklorid framställt äldre präparat, men något klorhaltigt; smp. 128—135°). Vid försöket användes därav 7.7 g (1/20-dels mol.), 7.4 eter (1/10-dels mol.) och 9.8 svavelsyremonohydrat (1/10 mol.) Förarbetningen skedde liksom vid borneol och isoborneol, nämligen under behandling av reaktionsprodukten med sodalösning, extraktion med eter och utfällning med koksalt. Råprodukt 7.9 g, som renades med absolut alkohol: renprodukt 6.2 g.

Analys: 0.794 g gav vid soda-alkalisk kokning 0.6814 g BaSO₄ eller 35.34 % SO₄. Efter kokning med utspädd saltsyra erhöills 0.0185 g BaSO₄ (= 0.96 % SO₄), summa 36.30 %; beräknad mängd 37.5 %. — 0.4263 g av natriumsaltet gav vid glödning 0.1168 g Na₂SO₄, motsvarande 8.87 % Na; beräknat 9.00 %.

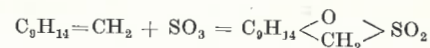
Vid förtvålning erhöills följande resultat.

a) i *alkalisk lösning*: 5 g substans (natriumsaltet), upplöst i 100 cm³ vatten och försatt med 2 g kalk. soda, kokades 4 h. Produkten filtrerades och torkades, varefter en alkoholbestämning (acetylering med påföljande titrimetrisk förtvålning) utfördes. Resultat 9.3 % alkohol (isoborneol).

Vid beaktande av det olika framställningssättet av ifrågasvarande natriumsalt, överensstämmer sistnämnda utbyte med det som erhöills ur kamfen och 65-procentig svavelsyra vid omrörning under 0° (se försök I b ovan), varvid 7.6 % isoborneol resulterade. Detta förklaras sannolikt av att kamfenhydrat samtidigt vid detta försök bildades.

b) *Vid ansyrning med saltsyra* av filtratet efter a) och kokning under 4 h uppträdde endast en så ringa mängd av en vid 156—158° smältande produkt, att en analys därav blev omöjlig.

Bihang: Av ovanstående kapitel I framgår, att en ganska koncentrerad svavelsyra, med en vattenhalt av 60 å 65 %, vid c:a 0° lätt bildar en sur ester av isoborneol (se formeln å sid. 134). Med anledning härav bör framhållas, att *Lipp* och *Maria Holl*¹⁾ tidigare under användning av en lösning av *svaveltrioxid* upplöst i isättika, mot förmodan erhöill med kamfen under direkt addition till dubbelbindningen >CH = CH₂, varvid en »sulton», d. v. s. en laktonartad förening under samtidig om-lagring bildades, enligt skemat:

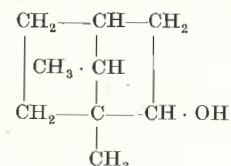


Härav framgår utan vidare, att någon analogi med det av oss erhållna sura sulfatet, vilket åter uppkommit genom en addition av H₂SO₄ till kamfen, icke föreligger.

III. Inverkan av dietyloxoniumsulfat på α- och β-santenol: C₉H₁₅·OH.

1. α-Santenol.²⁾

Denna alkohol är som bekant en lägre homolog till borneol resp. isoborneol och äger strukturformeln:



Svavelsyremonohydrat (2.0 gram) samt 3 g absolut eter sammanblandades vid c. —5° till oxoniumreagenset (se not å sid. 136), och 1.4 g santenol tillsattes småningom varefter det hela fick stå ½ h och därefter vid icke högre temperatur än 0°. Bearbetningen skedde på två sätt:

a) Hälften infördes nästan genast droppvis i en lösning av 1 g kalk. soda i 15 cm³ vatten; därefter extraktion med eter, utsaltning med koksalt, varvid överskottet av santenol kvarblev i etern. Ur vattenlösningen utföll natriumsaltet, som efter vakuum-torkning renades genom dubbel upplösning i absolut

¹⁾ B. 62, 499 (1929).

²⁾ Framställd samtidigt av *Semmler* och *Bartelt* (B. 40, 4465, 4594, 4844 (1907) samt *Aschan* (B. 40, 4922 (1907), som erhöill densamma i synnerligt gott utbyte genom turbinering av α-santenhydroklorid, additionsprodukten av santenol i sibirisk »Fichtennadelöl» och klorväte, med kalkmjölk.

alkohol. Utbyte 0.4 g. Ur det i vatten lösliga saltet utfälldes den sura santenylsvavelsyreestern med konc. saltsyra. 0.387 g natriumsalt kokades med 50 cm³ av en sodalösning (0.5 : 50) 6 h. Efter ansyrning med saltsyra utföll med bariumklorid 0.3761 g BaSO₄ (= 39.97 %). Efter kokning av det sura filtratet under 10 h erhöles ytterligare 0.007 g, och således sammantaget 40.29 % SO₄-syrejon mot beräknade 40.00 %.

Produkten av den alkaliska avspjälkningen blev icke fast. Efter avdunstning av eterlösningen erhöles smp. 76°, efter sublimering 92°. Det använda råmaterialet av α -santenol, visade efter sublimering smältpunkten 84°. Ett prov av β -santenol (renad genom destillation för c:a 20 år sedan och med smp. då 101—102°) visade nu efter sublimation en något lägre smp. av 94°. I eter upplösta blandprov gav efter intorkning i vakuum: för α -santenol smp. 80—81° och för β -santenol 94°; sannolikt beror skillnaden på en partiell sönderdelning.

b) Denna del av den ursprungliga reaktionsprodukten, vilken fått stå 14 h, utgjorde vid uppärbetning såsom ovan 0.3 g. Vid den alkaliska uppspjälkningen erhöles ur 0.2928 g av denna substans 0.2755 g BaSO₄ (38.71 % SO₄) och vid den sura spjälkningen 0.0125 g BaSO₄ (1.75 % SO₄), inalles 40.46 %, mot beräknade 40.00 %. Sannolikt hade här en bireaktion under den längre reaktionstiden gjort sig gällande.

2. Inverkan av dietyl-oxoniumreagenset på β -santenol.

Reaktionsmängderna voro desamma som i III. 1. Reaktions-temperaturen varierade vid avkylningen (is och koksalt) mellan —5° och 0°, varvid produkten antog orange-färgning. Efter 6 h uppärbetades blandningen vid +6° såsom ovan med α -föreningen, men någon uppdelning ägde denna gång icke rum. Utbytet (1.6 g) utgjorde natriumsaltet av en sur svavelsyreester, C₉H₁₅O·SO₂·ONa, vilket kristalliserade i väl utbildade, vackra inom kort förvittrande blad. Vid den alkaliska spjälkningen erhöles en produkt med smp. 94° efter sublimering, samt kristallformen av β -santenol. Denna smältpunkt hava vi numera städse observerat hos denna santenol, medan den äldre litteraturen¹⁾ anger 97—98°; det nu använda ursprungliga präparatet var c. 20 år gammalt och gav likaledes efter sublimering smp. 94°.

Analysen av det torra ovannämnda natriumsaltet av den sura β -santenylsvavelsyreestern gav ur 0.5174 g substans 0.4834 g BaSO₄ (38.43 % SO₄), medan den sura hydrolysen (kokning efter tillsats av saltsyra (se t. ex. motsvarande Na-saltet vid isoborneolförsöken sid. 137) gav 0.059 BaSO₄ (0.47 % SO₄); således tillsammans 38.90 % mot beräknade 40.00 % SO₄.

¹⁾ F. Vetenskaps-Soc:ns Förhandlingar 53 A nr 8 (1910).

IV. Inverkan av dietyl-oxonium-reagenset på mentol: C₁₀H₁₉·O·SO₂OH.

31.1 g mentol (smp. 43°), 59 g svavelsyremonohydrat och 45 g eter sammanfördes på vanligt sätt vid —8°. Därefter fick det hela stå någon timme vid rumstemperatur. Reaktionsprodukten infördes i 300 ccm isvatten, varvid den fria svavelsyreestern (jämte eter) utföll nästan kvantitativt, medan endast 1 g bariumsalt senare erhöles med bariumkarbonat ur vattenskiktet. Oljan behandlades därefter också med bariumkarbonat i överskott. Då det erhållna bariumsaltet i detta fall var något svårösligt, kokades det hela 2 h för att avlägsna mentol, och filtrerades. Vid avsvälningen avskiljdes bariumsaltet i fina långa nålar. Ur moderlutten erhöles vidare återstoden av saltet. Utbytet av detta i rent tillstånd 40.1 g (67 %).

0.4349 g av saltet gav 0.1665 BaSO₄;

0.3998 g » » » 0.1505 »

Beräknat 22.25 % Ba; funna 22.62 % och 22.13 %.

Polarisationsbestämningar.

Av de i det föregående undersökta sura svavelsyreestrarna av de använda terpenalkoholerna, vilka erhållits medels dietyl-oxoniumsulfatmetoden, äro endast de ur borneol och mentol optiskt aktiva. Den i tekniken ur kamfen framställda isoborneolen är som bekant inaktiv, och santenolerna härleda sig från det symmetriskt byggda santenet.

1) Bestämningarna för borneolen och natriumsaltet av bornylsvavelsyra, C₁₀H₁₇·O·SO₂·ONa.

En lösning av 7.07 g borneol i 55 ccm absolut alkohol gav $[\alpha]_D^{18} = -37.65^\circ$. MR = —57.98, samt en lösning av 9.64 g av Na-saltet i 100 ccm absol. alkohol $[\alpha]_D^{18} = -24.12^\circ$, varav MR = —61.74.

2) Bestämning av mentol samt av tvännesalter av mentylsvavelsyra.

En lösning av 8.972 g mentol i 100 ccm absol. alkohol gav $[\alpha]_D^{19} = -48.82^\circ$. MR = —76.18. 4.3908 g av bariumsaltet i 100 ccm vatten gav $[\alpha]_D^{19} = -61.83$; MR = —188.58. 8.1124 g av natriumsaltet i 100 ccm vatten gav $[\alpha]_D^{20} = -62.25$; MR = —160.6.

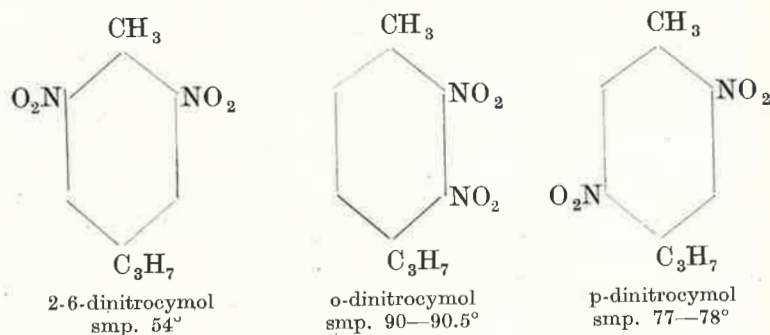
Helsingfors 10 januari 1932.

Bidrag till kännedomen av p-cymolens nitroderivat.

(Förelöpande meddelande.)

Av Erik Ehrnrooth.

I ett tidigare meddelande¹⁾ beskrevs framställningen av o- och p-dinitrocymol ur 2-6-dinitrocymol.



Genom att vidare nitreras med en blandning av rykande salpetersyra och rykande svavelsyra (20 % SO_3) kunna såväl o- som p-dinitrocymol, utan att nämnvärd förhartsning eller oxidation inträder, vid 60—70° överföras till en och samma trinitrocymol. På grund av sina egenskaper är detta tydligen samma trinitrocymol som tidigare erhållits av ALFTHAN och BERTEL ASCHAN²⁾ samt HALSE och DEDICHEN³⁾ vid nitriering av cymol. Den kristalliserar ur alkohol i tunna, vita nålar med smp. 124—125°.

Vid förbränning erhöles följande värden

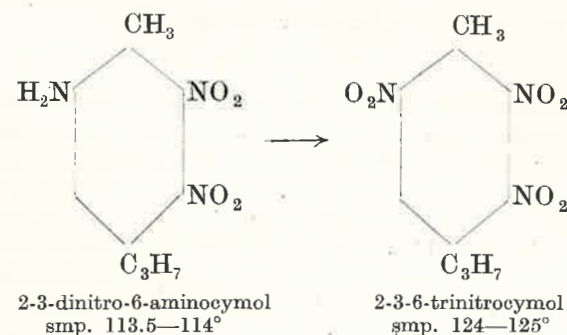
funnet	C 44.89 %	H 4.14 %	N 15.71 %
ber. för $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3$	C 44.59 %	H 4.12 %	N 15.62 %

¹⁾ Finska Kemists. Medd. 33. 34.
²⁾ Finska Kemists. Medd. 27. 92.
³⁾ Tidskrift for Kemi 15. 297.

Vid nitriering av 2-6-dinitrocymol på ovan beskrivet sätt, kunde någon trinitroförening icke erhållas.

Denna omständighet förefaller vid första påseende tyda på att nitrogrupperna i den framställda trinitrocymolen skulle befinna sig i lägena 2, 3 och 5. Detta är dock icke fallet, utan befinna sig nitrogrupperna i lägena 2, 3 och 6.

I 2-3-dinitro-6-aminocymol⁴⁾ har nämligen aminogruppen av mig ersatts med en nitrogrupp genom diazotering och diazotlösningens behandling med natriumnitrit i närvaro av cuproprisulfit



Den erhållna 2-3-6-trinitrocymolen, vilken har smp. 124—125°, ger, sammanblandad med ungefär samma mängd av ur p-dinitrocymol framställd trinitrocymol, oförändrat smp. 124—125°.

De små mängder trinitrocymol, som tidigare erhållits vid nitriering av cymol, hava därför troligen icke erhållits med 2-6 dinitrocymol, som mellanprodukt, utan genom vidare nitriering av först bildade små mängder para-, eller ortodinitrocymol.

Undersökningarna fortsättas.

Helsingfors, Universitetets kem. lab., den 26/XI 1931.

⁴⁾ Finska Kemists. Medd. 33. 35.

Medlemskap i Chemical Society.

Enligt mellan Chemical Society och Finska Kemistsamfundet träffad överenskommelse publiceras här nedan villkoren för medlemskap i Chemical Society m. m. Motsvarande uppgifter beträffande medlemskap i Finska Kemistsamfundet komma att ingå i något av de närmaste numren av det engelska sällskapets tidskrift.

Chemical Society.

(Founded 1841)

The Chemical Society aims at encouraging the development of chemical science in all its branches, and at providing a regular and complete record of all new additions to chemical knowledge.

Fellowship of the society is open to men and women who desire to be associated with the development of chemical science and are anxious to keep in direct touch with the advance of chemistry in this and other countries. Corporate bodies are not eligible for election as Fellows.

The Annual Subscription is £3.0.0.

Election is by ballot. Every candidate for election as a Fellow must be proposed according to a form of recommendation which must be signed by three Fellows of the Society to whom he is personally known. In the case, however, of a candidate for Fellowship resident abroad, who is unable to obtain the signatures of three Fellows, the Council is empowered to accept a form of recommendation signed from personal knowledge by one Fellow of the Society.

Among other privileges, Fellows receive post free

1. The Journal of the Chemical Society (published at £3.0.0.), which is a medium for the publication of original memoirs on chemistry, numbering over 400 in a normal year, and of special lectures delivered before the Society.
2. Abstracts »A» in Pure Chemistry (published at £3.14.0.), which contain abstracts of recent British and foreign papers covering all branches of chemistry.

The Society also issues annually a volume of Reports on the recent progress of chemistry in its various aspects. These Reports are contributed by men eminent in their respective branches and furnish a compact and valuable record of the advance of the science from year to year. The price of the volume to Fellows is 5/6d., post free. (published at 11,— post free).

Forms of application can be obtained from the Assistant Secretary, The Chemical Society, Burlington House, Picadilly, London, W. 1.

Till Finska Kemistsamfundets medlemmar.

Enär Finska Kemistsamfundet upprepade gånger från olika vetenskapliga bibliotek fått emottaga förfrågningar angående äldre årgångar av Meddelandena, som icke vidare finnas att tillgå i arkivet, uppmanas de av samfundets medlemmar, som kunna avstå kompletta årgångar eller strörexemplar från tiden före år 1917 eller N:o 1 år 1920, att översända dessa till samfundets arkiv, Helsingfors, S. Hesperia-gatan 4 eller om saken underrätta arkivarier.

Helsingfors, i dec. 1931.

Styrelsen.

Suomen Kemistiseuran jäsenille.

Koska eri tieteelliset kirjastot ovat useasti tiedustelleet Suomen Kemistiseuran Tiedonantojen vanhempia vuosikertoja, joita ei enää ole arkistosta saatavissa, kehoitetaan niitä seuran jäseniä, jotka voisivat luovuttaa täydellisiä vuosikertoja tai erillisiä numeroita ajalta ennen vuotta 1917 tai N:o 1 vuodelta 1920, lähettämään ne seuran arkistoon, Helsinki, E. Hesperiankatu 4 tai asiasta ilmoittamaan arkistonhoitajalle.

Helsingissä, joulukuussa 1931.

Johtokunta.

VEREINIGTE PAPPIEREN FÜR
LABORATORIUMS-GERÄTE u. m. a.

Chemisches
Reagenzien
Laboratorium
Hörsingstr.



BAIRD & CO. ARTIFACTS

LABORATORY EQUIPMENT
MANUFACTURING CO.

VEREINIGTE FABRIKEN FÜR LABORATORIUMSBEDARF G.m.b.H.

Laboratorieför-
nödenheter
Reagenzer
Kemikalier

Prisuppgift
jämte övriga med-
delanden lämnas
beredvilligt av:



BANG & CO AKTIEBOLAG

HELSINGFORS - MIKAELSG. 3

TELEFONER: 22 531, 26 322, 32 523 & 36 011