

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet år 1931. — Otto Wallach. — Undersökningar över några derivat av dietylselenid. — Beräklandet av alkoholhalten i blandningar. — Undersökningar över talliumjodider. — Förteckning över Finska Kemistsamfundets medlemmar.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Suomen Kemistiseuran toimintakertomus vuodelta 1931. — Otto Wallach. — Muutamia dietylselenidin johdannaisia koskevia tutkimuksia. — Sekoituksien alkoholipitoisuuden laskeminen. — Talliumjodidejä koskevia tutkimuksia. — Suomen Kemistiseuran jäsenluettelo.

Zinkvitt



„KÖNIGSHÜTTE“

Trustfri!

ALINKO HANDELS A.B.

TEL. 38 446.

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDE

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XLI årg.

1932 N:o 1

XLI vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet år 1931. — Otto Wallach. — Undersökningar över några derivat av dietylselenid. — Beräklandet av alkoholhalten i blandningar. — Undersökningar över talliumjodider. — Förteckning över Finska Kemistsamfundets medlemmar.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Suomen Kemistiseuran toimintakertomus vuodelta 1931. — Otto Wallach. — Muutamia dietylselenidin johdannaisia koskevia tutkimuksia. — Sekoitusten alkoholipitoisuuden laskeminen. — Talliumjodidejä koskevia tutkimuksia. — Suomen Kemistiseuran jäsenluettelo.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

11. XII. 1931.

§ 1. Ordföranden, doktor Östling hälsade de närvarande välkomna till årsmötet samt erinrade om att den 3 oktober d. å. 40 år hade förflutit sedan samfundet stiftades. Enligt tradition hade högtidlighållandet av årsminnet framskjutits till årsmötet och hade styrelsen vidtalat professor O. Aschan att i ett föredrag giva en överblick över samfundets tidigaste öden, varjämte mötet skulle avslutas med en festsupé.

§ 2. Det vid senaste möte enligt stadgarna bordlagda förslaget om att bergsrådet A. E. Alfthan skulle kallas till samfundets hedersledamot upptogs till avgörande behandling och utföllo vid omröstning med slutna sedlar rösterna enhälligt till förmån för förslaget.

§ 3. Upptogs till behandling enligt stadgarna å årsmötet ankommande ärenden.

Till styrelseledamöter och funktionärer för år 1932 valdes enligt styrelsens förslag:

till ordförande: professor *Jarl A. Wasastjerna*,

till viceordförande: fil. dr., friherre *John Palmén*,

- » styrelseledamöter: direktör *G. K. Bergman*, ingenjör *W. Slotte*, fil. mag. *T. Smedstund* och professor *W. Wahl*, medan fil. dr. *B. Nybergh* och fil. dr. *G. J. Östling* skulle kvarstå i styrelsen enligt stadgarnas 6 §, samt sekreteraren fil. kand. *A. Backman* på grund av tidigare val.

till redaktör: fil. mag. *O. Ojala*,

- » kassör: sekreteraren,
- » arkivarie: fil. mag. *T. Enkvist*,
- » revisorer: fil. mag. fröken *S. Gripenberg* och fil. mag. *Erik Ehrnrooth*,
- » revisorssuppleant: fil. dr. *C. W. Chydenius*.

Enligt styrelsens förslag bestämdes, att årsavgiften för 1932 skulle utgöra Fmk. 50: —, att arvoden för sekreterare, kassör, redaktör och arkivarie skulle utgå med resp. Fmk. 3,000: —, 1,000: —, 1,500: — och 600: —. Budgeten godkändes i enlighet med styrelsens förslag.

Beslöts, att de ordinarie mötena liksom under år 1931 skulle hållas den andra fredagen i månaden.

§ 4. Enär professorn *Ossian Aschan* på grund av genomgången sjukdom var förhindrad att närvara vid mötet, upplästes det av honom nedskrivna föredraget: *Kemistsamfundet 40 år* av ordföranden doktor *G. J. Östling*. Föredraget ingår i samfundets tidskrift.

§ 5. Professor *F. W. Klöngstedt* höll ett föredrag: *Om basiska kalksalter*.

Genom behandling av olika kalciumsalter vattenlösningar med släckt kalk i överskott erhålles basiska salter, av vilka ett antal äro kända sedan medlet av 1800-talet. Dessa salters sammansättning har speciellt med hänsyn till vattenhalten icke tidigare varit fullt klar. Föredragaren hade genom speciella analysmetoder fastställt sammansättningen av redan kända basiska salter och funnit de av honom enligt reproducerbara metoder framställda substanserna tillhöra två olika typer: $\text{Ca X}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ och $\text{Ca X}_2 \cdot 3 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Ett antal nya föreningar av de olika typerna hade framställts i rent tillstånd, såsom nitritet, kloratet, perkloratet av den förra ty- pen ävensom perkloratet av den senare nämnda.

Föredragaren framhöll betydelsen av kännedomen om dessa salters bildning och sammansättning med hänsyn till cementkemien och berörde vidare frågan om deras konstitution. Det synes antagligt att dessa föreningar hava en annan konstitution än den, som givits dem av *A. Werner*. Föredragaren framhöll det av honom iakttagna egendomliga faktum, att de starkare basiska salternas löst bundna konstitutionsvatten kan avlägsnas, utan att kristallerna vittra och förlora sin kristallform.

Ordföranden tackade föredragaren.

§ 6. Doktor *Helge Aspelund* höll ett föredrag: »*Om konstsilkecellulosa samt framställning av konstsilke vid försöksfabriken i Kaukas.*»

Föredragaren redogjorde i korthet för konstsilkecellulosaindustrins uppkomst och utveckling samt beskrev de olika vid framställning av konstsilke följda tekniska förfarandenas huvudprinciper. Fordringarna på det råmaterial, som användes, hade efter hand blivit allt större, speciellt beträffande innehållandet av bestämda kvalitetsgränser och redogjorde föredragaren särskilt för fordringarna på blekt sulfit för viskossilke.

I anslutning till ljusbilder beskrevs den tekniska utrustningen samt detaljerna i fabrikationsgången vid konstsilkeförsöksfabriken i Kaukas, där viskossilke framställes noggrant enligt samma förfarande som vid fabriker i stor skala.

Ordföranden tackade föredragaren.

§ 7. Fil. mag. *Erik Ehrnrooth* gjorde ett meddelande angående bidrag till kännedomen av *p-cymolens nitroderivat* och ingår meddelandet i samfundets tidskrift.

§ 8. Ingenjör *E. Pyhälä* beskrev substanser, som han, under sin vistelse i Baku isolerat ur teknisk naftalin och som han förmodade skulle utgöra isomerer av vanlig naftalin.

Med anledning av meddelandet uttalade sig doktor *Östling* och föredragaren.

Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet år 1931.

Avgiven vid mötet den 12 februari 1932.

Finska Kemistsamfundet har under år 1931 sammanträtt till 7 ordinarie möten, den 23 februari, den 13 mars, den 10 april, den 21 maj, den 9 oktober, den 13 november och den 11 december. Styrelsens anhållan om att samfundet skulle sättas i tillfälle att regelbundet hålla sina möten i Vetenskapliga föreningarnas lokaler i Ständerhuset möttes av nämnda föreningars delegation med avslag, men hava dock tvänne möten på särskild anhållan ägt rum på denna plats, de övriga i Universitetets kemiska auditorium. Vid mötet den 23 februari hade samfundet äran som gäst och föredragare se professor *Hans von Euler* från Stockholm och hade till ähörande av professor von Eulers föredrag inbjudits Suomalaisten Kemistien Seuras, Finska Läkaresällskapet och Sällskapet Duodecims medlemmar. Åhörarantalet var c:a 200, därav omkring 50 samfundets egna medlemmar. Vid mötet beslöt samfundet kalla professor von Euler till hedersledamot. Efter mötet anordnades en supé, till vilken, utom professor von Euler, Suomalaisten Kemistien Seuras

ordförande, professor A. I. Virtanen och hedersordförande, professor Gust. Komppa inbjödos.

Den 10 april voro doktor *H. W. Harvey* från Plymouth och doktor *H. Wattenberg* från München samfundets gäster och hade samfundet nöjet höra dem vardera som föredragare i frågor från deras specialområden inom havsforskningen. De nämnda vetenskapsmännen besökte landet såsom medlemmar i en internationell talassologisk kommission, i vilken samfundets medlem, doktor Kurt Buch, var ordförande.

I samband med årsmötet den 11 december begick samfundet sitt 40-års jubileum och skedde detta enligt styrelsens beslut på grund av rådande tryckta tider inom kretsen av samfundets egna medlemmar. Mötet hade dock en högtidlig prägel och ärades minnet av samfundets stiftare dels av ordföranden, doktor *G. J. Östling* i hans hälsningsord, dels av professor *O. Aschan* i det föredrag denne höll om samfundets tidigare öden. Vid detta tillfälle beslöt samfundet kalla bergsrådet *A. E. Althan* till hedersledamot. Mötet avslöts med en festsupé, som fick ett glansfullt förlopp och präglades av en utomordentlig stämning, förhöjd icke minst därigenom, att tredje numret av tidskriften Finska Kemistsamfundets Glädjande Meddelanden utgavs. Den digra och kvicka publikationen föredrogs av redaktörerna, fil. dr. *Bertil Nybergh* och fil. mag. *Tor Smedslund*.

Före mötet i maj hade samfundet enligt tradition anordnat en exkursion, denna gång till Dickursby, där A. B. Schildt & Hallbergs oljeslageri och lackfabrik samt Kolsyrebolaget Grönberg & Co:s kolsyre- och blyvittfabriker besågos.

Mötesprogrammen hava upptagit följande föredrag och meddelanden:

- Gust. A. Aartovaara*: Hajatietoja harvinaisista alkuaineista Suomessa.
- Johannes Aschan*: Om sjömalmsförekomsterna i Östra Finland.
- » Dragprov med hela och fastlödda guld- och silvertrådar samt hårdhetsprov med guld- och silverplattor.
- Ossian Aschan*: Om vattenhumus och dess betydelse för sjömalmsbildningen I.
- » Om vattenhumus II. Försök att på syntetisk väg erhålla sjömalm samt resultatet efter 25-årig inverkan.
- » Kemistsamfundet 40 år.
- Helge Aspelund*: Om konstsilkecellulosa samt framställning av konstsilke vid försöksfabriken i Kaukas.
- Th. Brenner*: Om kolloider i mineraljordarter.
- L. H. Borgström*: Bidrag till frågan om aptitens sammansättning.
- Kurt Buch*: Om kolsyresystemet i havsvattnet.

- Kurt Buch*: Fortsatta undersökningar över kolsyresystemet i havsvattnet.
- Erik Ehrnrooth*: Bidrag till kännedomen av p-cymolens nitroderivat.
- Hans von Euler*: Några kemiska problem och rön inom immunitetsläran.
- Lennart Forsén*: Den kemiska orsaken till gipsens hårdnande.
- William Forsman*: Nya derivat av 2-metylbutan och 2-metylbuten.
- H. W. Harvey*: Fertility of the Sea.
- F. W. Klingstedt*: Om basiska kalksalter.
- E. Pyhälä*: Ur rånaftalin erhållna naftalinisomerer.
- J. Sevón*: Cellulosaframställning ur hartsrika träslag.
- H. Wattenberg*: Die chemischen Arbeiten auf der deutschen atlantischen Expedition.
- L. W. Öholm*: Haber-Bosch'ska ammoniaksyntesen.
- G. J. Östling*: Nya analeptika.

Antalet föredrag under året är sålunda 22.

Det av samfundet redan under år 1930 tagna initiativet att söka åstadkomma en nationell kemistorganisation i och för anslutning till Union International de la Chimie pure et appliquée föranledde tillståndet av en kommitté, bestående av professor *W. Wahl*, fil. doktor *G. J. Östling* och sekreteraren fil. kand. *A. Backman* från Finska Kemistsamfundets sida samt professor *Gust. Komppa*, professor *N. J. Toivonen* och sekreteraren fil. mag. *Einar A. O. Nordenswan* från Suomalaisten Kemistien Seuras sida. Denna kommitté omfattade enhälligt ett förslag till statuter för en Finlands Kemisters Nationella Kommitté — Suomen Kemistien Kansallinen Komitea med uppgift att representera landet i Union International de la Chimie pure et appliquée och godkändes detta förslag av Finska Kemistsamfundet vid möte den 21 maj 1931. Suomalaisten Kemistien Seura ställde sig likväl avvisande samt beslöt på möte den 4 november 1931 att för sin del icke acceptera kommitténs förslag, dock utan att angiva någon motivering eller inkomma med något annat förslag och meddelade nämnda förening i skrivelse av den 30 november 1931, att densamma vänt sig till Undervisningsministeriet med anhållan om att nämnda ministerium skulle anmäla Finland såsom medlem av den internationella Kemistunionen samt tillsvare representera landet i denna union.

I april meddelade *A. B. Fenno-Chemica*, att detsamma icke vidare fann det möjligt att fortsätta samarbetet med Kemistsamfundet, varför samfundets tidskrift under år 1931 utkommit på samma sätt som före samgåendet med tidskriften Fenno-Chemica. Meddelandena hava utgivits med tre nummer, varav ett dubbelnummer och utgör det sammanlagda sidantalet 145.

Liksom föregående år ha 43 exx. av Meddelandena sänts till bibliotek och sällskap utom landet samt 17 till motsvarande institutioner inom landet. I utbyte har samfundet mottagit Suomalaisten Kemistien Seuras, Tekniska Föreningens i Finland, Kemistsamfundets i

Stockholm, Norsk Kemisk Selskaps, American Chemical Societys publikationer samt efter några års uppehåll även Farmaceutiskt Notisblad.

På inbjudan har samfundet haft nöjet låta sig representera vid invigningen av Statens Agrikulturkemiska Laboratoriums nya institut, den 8 juni samt Biokemiska Undersökningsanstalten den 24 november 1931.

Till nya medlemmar i samfundet ha under året invalts: fil. mag. Ragnar Bäck, ingenjör Sigurd Laurent, fil. mag. Rafael Sivén, fil. mag. fröken Anita Karsten, fil. mag. Arne S. Sirén och provisorin fil. mag. Conrad Berggårdh.

Följande medlemmar hava under året avlidit: ingenjör L. J. Dorenfeldt, Oslo, professor Benj. Frosterus, Helsingfors, fil. doktor Hj. Modeen, Helsingfors, ingenjör Birger Rosenius, Willmanstrand och ingenjör Otto Segercrantz, Helsingfors.

Då medlemsantalet den 1 januari 1931 var 261, medan under året 9 medlemmar avförts från medlemsförteckningen på grund av anhållan och 5 på grund av uraktlåtenhet att erlægga årsavgiften, medan ovannämnda 5 medlemmar avlidit, utgör medlemsantalet vid årets utgång 248. Av dessa äro 128 bosatta i Helsingfors, 89 i landsorten och 31 utom landets gränser.

Antalet ständiga medlemmar har ökats med 2 och är vid årets utgång 28.

Samfundets styrelse har haft följande sammansättning:

Ordförande: fil. dr. *G. J. Östling*.

Viceordförande: professor *Jarl A. Wasastjerna*.

Sekreterare: fil. kand. *Albert Backman*.

Övriga styrelsemedlemmar: direktör *G. K. Bergman*, professor *Benj. Frosterus*, fil. doktor *Bertil Nybergh*, fil. doktor, friherre *John Palmén*, fil. mag. *Tor Smedslund* och professor *Walter Wahl*.

Redaktör för tidskriften var fil. mag. *O. O. Ojala*, kassör sekreteraren, arkivarie fil. mag. *Terje Enkvist*, revisorer fil. mag., fröken *Stina Gripenberg* och ingenjör *W. Slotte* samt revisorssuppleant fil. mag. *Erik Ehrnrooth*.

Referat av förhandlingarna ha ingått i Hufvudstadsbladet, Helsingin Sanomat och Suomenmaa.

Mötena ha besökts av i medeltal 40 medlemmar.

Helsingfors, den 12 februari 1932.

Å styrelsens vägnar:

G. J. Östling,
Ordförande.

Albert Backman,
Sekreterare.

Otto Wallach.

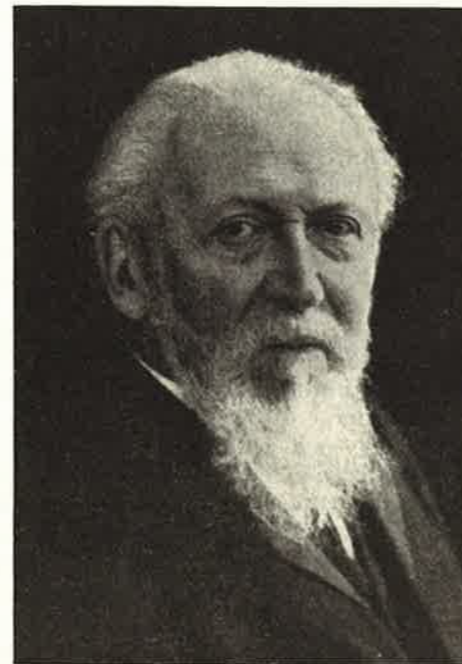
Terpenkemins skapare.

Några minnesord

vid Finska Kemistsamfundets möte den 12 februari 1932.

Av

Ossian Aschan.



Professor Otto Wallach.

För ett år sedan, närmare sagt den 26 februari 1931, avled i en ålder av 84 år innehavaren av lärostolen i kemi vid det berömda universitetet i Göttingen. Med honom bortgick en av förgrundsgestalterna inom forskningen på området för de alicykliska föreningarnas kemi.

Må vi först kasta en återblick på den för ett halvsekel sedan

inom kemins historia viktiga period, under vilken detta snabbt tillväxande, numera så omfattande tredje huvudområde av den organiska kemien gjorde sig gällande och utvecklades till en självfallen förmedlare mellan de alifatiska och de aromatiska områdena, vilka tidigare i viktiga hänseenden utgjorde varandras motsatser med få övergångar. Visserligen voro redan tidigt en del föreningar med mättad eller delvis omättad ringformig kolkärna bekanta, såsom naftener, terpenier, kinoner och andra hydrobenzolföreningar. Men dessa föreställde man sig strukturellt såsom väteadditionsprodukter till benzolföreningarna, så t. ex. cyklohexan såsom $C_6H_6 \cdot 3H_2$ o. s. v. Vi kunna icke här närmare ingå härpå, utan påminna endast om de av *Freund* (1882) och *Perkin jun.* (1883) utförda grundläggande synteserna av sådana föreningar med ett mindre antal kolatomer i ringen än sex. Härtill sällade sig sedan år 1884 de systematiska undersökningarna över terpenier av *Wallach*, vilka därefter fortsattes nästan i 50 år och egentligen avslutades först med hans död. I mera än 125 avhandlingar i *Annalen der Chemie* nedlade han sina mycket omfattande och sällsynt exakta arbeten på detta gebit. Man kan säga att han framställt och undersökt ett mycket större antal alicykliska föreningar än någon annan forskare samt fastställt deras konstitution med en grundlighet, vilken senare ej givit anledning till att betvivla deras riktighet.

Även terpenerna, $C_{10}H_{16}$, av vilka flere långt tidigare hade isolerats, betraktades som känt därförinnan som väteadditionsprodukter av det aromatiska kolvätet cymol och betecknades med formeln $C_{10}H_{14} \cdot H_2$, men man hade då ingen möjlighet att fastställa deras struktur. Deras mängd föreföll den äldre forskningen som en gåta. Ett stort antal växter innehålla som bekant terpenier, men ehuru deras derivat uppvisa likhet i vissa egenskaper, kunna andra, och särskilt deras vridningsförmåga, förete ett olika förhållande. Detta ledde till uppfattningen att terpenernas antal var synnerligt stort, och voro deras benämningar osäkra samt ganska varierande.

Häruti bragte *Wallach* full reda. I sitt berömda föredrag i Deutsche Chemische Gesellschaft den 23 februari år 1891 kunde han redan betydligt inskränka deras antal och beskriva nio väldefinierade terpenier och deras egenskaper samt ange bestämda uppgifter över sådana derivat, vilka voro ägnade att underlätta deras igenkännande. Intressant är det ännu i den dag som är, att genomläsa det program i trenne satser, vilket han därvid uppställde för sin forskning, och sedan i själva verket till fullo genomförde:

1) »För det första bör för alla verkligen olika terpenier så skarpa och bestämda kännemärken fastställas, att de lätt kunna igenkännas och utan svårighet särskiljas såsom kemiska individer»;

2) »För att ernå en sådan noggrann karaktäristik borde de enskilda kolvätenas förhållande och inbördes gemenskap fastställas, särskilt med avseende på deras övergång i varandra.»

3) »Slutligen kan endast en härpå grundad, ingående kännedom föranleda en säker framgång vid det slutliga utforskandet av de enskilda föreningarnas konstitution.»

Terpenernas systematiska undersökning genomfördes sedan decennium efter decennium enligt dessa principer. Då *Wallach* själv det oaktat mycket sällan uttalade sig om denna inverkan av sitt livsarbete, således om dess allmänna betydelse för de alicykliska föreningarnas kemi, så har detta närmast haft sin grund uti hans vanliga anspråkslöshet. Belysande för denna sistnämnda egenskap är bland annat, att han på sin dödsbädd bestämde, att några andra tal än det officiella av den närvarande prästen finge framföras vid hans gravsättning.

Otto Wallach tillhörde en ämbetsmannafamilj i Vestpreussen. Hans farfar och far voro jurister i framstående ställning. Själv fann han i hemmet ett starkt intryck av obetingad plikt känsla och arbetsflit, dessa egenskaper som i så hög grad voro utmärkande även för honom. I gymnasiet hade han det till en början mindre väl ställt; han ansågs vara en medelmåttig elev, sjuklig och överhuvud utrustad med svaga kroppskrafter. Den stränga fadern tyckte att han var föga begåvad och ville att han skulle lämna skolan och bliva jordbrukare. Men då visade det sig, att den unga sonen inom sig bar någonting särskilt. Han förklarade helt bestämt, att han tvärtom ville avsluta skolan med avlagd examen. Senare berättade han att detta berodde på de fasta vänskapsband han knutit med kamraterna. Dessa band blevo sedan bestående livet igenom. I vilken mån detta också var orsaken till att han förblev ogift, är svårt att säga. I alla händelser kunde han därigenom senare mera odelat egna sig åt sin vetenskap.

Efter sin avgångsexamen från skolan måste *Wallach* en gång till bekämpa en kategorisk bestämmelse av sin fader. Denne ville nämligen icke veta av kemien och hade beslutit, att sonen enligt familjetraditionen skulle ägna sig åt juridisk verksamhet. Dock genomdrev denne även denna gång sin egen vilja, sedan han av en vän och skolkamrat, som på egen hand i hemmet utförde kemiska försök, brukade användas såsom medhjälpare. Därigenom hade hans intresse för kemien blivit väckt. Härtill medverkade även, att dess studium då på kortaste tid skulle leda till universitetsexamen, så att han bleve oberoende av förmyndarskapet hemma samt den växel han därförinnan måste draga på fadern.

Som student blev den unga *Wallach* elev hos den då 67-årige *Wöhler* i Göttingen; senare fann han i *Hübner* en intresserad samt i sin undervisning iderik lärare. Efter kortare besök i ett par andra universitetslaboratorier, där han ej trivdes, återvände han 1868 till Göttingen med det fasta beslutet att arbeta dygnet runt för att få sitt doktorsarbete färdigt. Detta fullgjorde han på knappa 7 månader och tog sin examen kort därpå.

Nu hade *Wallach* ernått sin eftersträfvade oavhängighet. De närmaste åren blevo emellertid till en början en tid av rätt mycken oro, genom att det för honom icke var så lätt som han trott, att finna sin utkomst. Sedan han varit assistent hos *Wichelhaus* i Berlin samt hos *Kekulé* i Bonn, varjämte han även försökt sig på en verksamhet i tekniken, mognade beslutet att helt ägna sig åt den akademiska banan. Därvid hade han större framgång, genom att *Kekulé* behövde en assistent för undervisningen i Bonn och därtill kallade *Wallach*, som först habiliterade som docent och några år därefter blev avlönad e. o. professor. Här i Bonn tillbragte han nu tiden mellan sitt 25:te och 42:dra år. När *Kekulé* småningom drog sig tillbaka från sina åligganden vid undervisningen, utövade *Wallach* en omfattande lärarverksamhet, både som föreläsare och som forskare tillsammans med sina längre hunna elever, av vilka han med ovanlig hängivenhet blev uppburen; å sin sida återgäldade detta genom att uppoffra mycken tid och krafter. Dessa 17 år i Bonn blevo för honom icke minst därigenom så angenäma, att han härunder utvecklade sig till en självständig vetenskaplig personlighet av vida större mått än tillföre. Trots sin redan tidigt vakna och starka självkritik såg han sina krafter successivt växa och målen hägra allt tydligare. Likväl var han anspråkslös själv. Däröfver bär även hans korrespondens vittne, särskilt då han yttrar sig om andra forskares förtjänster. Ett exempel härför föreligger även däri, att han senare (år 1905) med den auktoritet han då redan hade inom kretsen av sina kolleger, föranledde att det stora *Valbruch'ska* priset, (på ett 6-siffrigt tal i vår nuvarande valuta), vilket förvaltats i Hamburg av donerade medel utgives vartannat år av universitetet i Göttingen, bestämdes att utgå till oss i Finland.

Vi anförde tidigare, att *Wallach* mera genom en tillfällighet ägnade sig åt kemins studium. Nästan detsamma kan sägas om orsaken till valet av hans vetenskapliga livsuppgift, att klargöra den viktiga terpengruppens kemi. Detta berodde på reminiscenser och intryck, som härledde sig från den senare delen av vistelsen i Bonn, där han tillfälligtvis även haft i uppdrag att sysselsätta sig med farmacin som läroämne. Vid studiet av det därförinnan främmande området blev han uppmärksam på *de eteriska oljorna*, som hörde till läkemedelsämnen och då

för tiden ännu voro mycket litet kända i vetenskapligt hänseende. Detta gällde särskilt som nämnt de obeständiga, lätt föränderliga terpenerna. Deras undersökning upptog han ungefär vid den tid han tillerkändes hedern att efter *Victor Meyer*, som hade efterträtt *Wöhler*, intaga den sistnämndes tidigare berömda lärostol. I bandet 225 av *Annalen der Chemie* framträdde år 1884 den första avhandlingen om terpen, på vilken sedan den nämnda ståtliga raden följde med korta mellanrum, ända intill år 1924. Men ännu därefter infann sig den åldrige forskaren på laboratoriet, som på grund av de där under tidens förlopp framställda, merendels synnerligt vackra, fasta preparaten av hans elever kallades »kristallpalatset».

Wallach blev givetvis på många sätt hedrad av sina medarbetare inom de kemiska samfundet samt i övrigt inom den vetenskapliga världen. Sin största uppskattning fick han genom det år 1910, på förslag från svensk-finländskt håll tilldelade Nobelpriset, och han erhöll det omedelbart på detta första förslag, vari det bl. a. framhölls, att han aldrig uttagit något patent på sina många, även i tekniskt och särskilt inom industrin för de eteriska oljorna viktiga, nya upptäckter och framställningsmetoder. I samtalet vid ett besök hos honom vid denna tid yttrade han, att det icke tillkom universitetsprofessorer och laboratorieföreståndare att patentera nyttiga resultat av sina undersökningar, emedan — tillade han — de framför andra voro i det lyckliga läget att kostnadsfritt förfoga över råmaterialier och skolade arbetskrafter. Såsom andra tecken på huru anspråkslös den berömda mannen var, är ett yttrande av hans efterträdare, *Adolf Windaus*, som framhåller »att *Wallach*, då han i laboratoriet fortsatte sina undersökningar som emeritus, lade den största vikt på att han behandlades alldeles lika som varje annan, och ej önskade att varken assistenter eller vaktmästare skulle framför andra stå honom till tjänst. Med nästan överdriven korrekthet undvek han även att yttra eller göra något, som kunde anses ingripa i laboratoriprefektens kompetens.»

Kriget och efterkrigsåren voro även för *Wallach* sorgliga år, vilka påverkade hans arbetslust. Genom den tyska inflationen förlorade han liksom många av sina kolleger sin förmögenhet. Han kunde icke efter sin avgång företaga längre resor, såsom han tänkt sig. Ensligheten i hemmet kändes för honom särskilt tryckande, sedan han på den sista tiden undvek att på kvällen röra sig ute.

På utvecklingen av den industrigren, som hans forskningsresultat intimare berörde, utövade han ett mäktigt inflytande, både direkt och genom de många yngre vetenskapsmän, vilka

utgingo från hans laboratorium och senare inträdde i ledande ställning inom densamma. Från att denna utveckling på ett tidigare stadium stått på en empirisk grund, kunde den numera bygga på exakta vetenskapliga fakta. Först genom *Wallach* blev det möjligt att i praktiken använda säkra undersökningsmetoder och att bekämpa den förut mycket vanliga förfalskningen av flertalet eteriska oljor. Härigenom lades grunden för den glansperiod i utvecklingen, som under de senare decennierna inträtt inom denna industri.

Personligen har jag endast tvänne gånger sammanträffat men väl brevväxlat med *Otto Wallach*. För mig står han även som den försynte, anspråkslösa, sympatiska personlighet han var känd av alla sina samtida.

Undersökningar över några derivat av dietylselenid.

Förberedande meddelande

av

Tor Smedslund.

(Inlämnat den 21 januari 1932.)

Selen reagerar vid vanlig temperatur med klor under bildning av selenklorur, Se_2Cl_2 , eller — vid användning av tillräckliga mängder klor — under bildning av selenotetraklorid, SeCl_4 . Vardera klorföreningen ger med etylen bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]$ -selenid-diklorid, $\beta\cdot\beta'$ -diklor-dietylselenid-diklorid, $\text{Cl}_2\text{Se}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl})_2$ ¹⁾. Brom ger motsvarande bromföreningar.²⁾ Dessa halogenderivat av dietylselenid hava i korthet karakteriserats av *Bausor, Gibson och Pope*³⁾ samt av *Bell och Gibson*²⁾. De förstnämnda forskarna ange, att klorföreningen lätt löser sig i kallt vatten, varvid hälften av den närvarande klormängden hydrolyseras till HCl, och att en tjockflytande vätska kvarblir vid indunstning av vattenlösningen. Bell och Gibson hava ur ovannämnda klorförening genom reduktion med kaliummetabisulfit erhållit bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]$ -selenid med smältpunkten 24.2° , vilken förening dock även tidigare synes hava varit föremål för undersökning.⁴⁾ På analogt sätt hava Bell och Gibson framställt bis- $[\beta\text{-brom-etyl}]$ -selenid och uppge, att densamma kristalliserar ur alkohol i gula nålar med smältpunkten 44.2° . Både klor- och brometylseleniden adderar såväl klor som brom, varvid å ena sidan föreningarna $\text{Cl}_2\text{Se}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl})_2$ och $\text{Br}_2\text{Se}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br})_2$ återbildas, vilket anses bevisa riktheten av de angivna formlerna, medan å andra sidan de

- 1) *Bell, Gibson*: J. Chem. Soc. London 127, 1877 (1925).
Bausor, Gibson, Pope: J. Chem. Soc. London 117, 1453 (1920).
Boord, Cope: J. Amer. Chem. Soc. 44, 395 (1922).
Heath, Semon: J. Ind. Eng. Chem. 12, 1100 (1920).
2) *Bell, Gibson*, l. c.
3) l. c.
4) *Burrell*: J. Ind. Eng. Chem. 11, 101 (1919).

blandade föreningarna $\text{Br}_2\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$ och $\text{Cl}_2\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br})_2$ uppkomma. Bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenid-diklorid}$ kan utfällas ur sin vattenlösning med HCl och motsvarande bromförening med HBr . Vid tillsats av konc. HCl till en kall lösning av bis- $[\beta\text{-brom-etyl}]\text{-selenid-dibromid}$ i vatten erhöles bis- $[\beta\text{-brom-etyl}]\text{-selenid-diklorid}$ jämte något oförändrad utgångssubstans, och ur en vattenlösning av bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenid-diklorid}$ erhöles med HBr bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenid-dibromid}$. Genom dessa omsättningar mellan Cl - och Br -atomerna i vattenlösning anse de nämnda forskarna det ådagalagt, att det är de vid selen bundna halogenatomerna, som reagera med H_2O . Bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenid-diklorid}$ förhåller sig sålunda i vattenlösning som en tvåvärd metallklorid, men det lyckades icke Bell och Gibson att isolera motsvarande hydroxid eller oxid, lika litet som det lyckades dem att framställa direkta oxidationsprodukter av bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenid}$. Försök att direkt syntetisera oxiden av sistnämnda selenid ur selenylklorid och etylen enligt schemat $\text{SeOCl}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{OSe}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$ gävo som resultat blott bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenid-diklorid}$ och selendioxid.

Bell och Gibson uppge vidare, att en vattenlösning av bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenid-diklorid}$ sönderfaller, om den uppvärms över 35° och snabbt vid kokning under utveckling av etylen.

Författarens ursprungliga avsikt med föreliggande arbete, som påbörjades hösten 1929, var den att ur bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenid}$ och ammoniak eller primära alifatiska aminer försöka framställa den heterocykliska, hittills okända basen selenazan, $\text{Se} < (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2 > \text{N}$, resp. N-alkylderivat av densamma. Liknande synteser med motsvarande sulfid hava tidigare framgångsrikt genomförts av *Clarke*⁵⁾ och *Davies*⁶⁾. — Bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenid}$ visade sig emellertid hava vissa kemiska egenskaper, som i avsevärd grad avviko från den analoga svavelföreningens, och vilka egenskaper yttermera accentuerats hos bis- $[\beta\text{-brom-etyl}]\text{-selenid}$. Selenazansynteserna enligt *Clarke*s metod misslyckades sålunda, men i stället gävo de egenheter hos bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenid}$ och motsvarande bromförening, vilka betingade den förändrade reaktionsgången, även som en del ofullständigheter och oriktigheter i *Bells* och *Gibsons* karaktäristik av bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenid-diklorid}$ och bis- $[\beta\text{-brom-etyl}]\text{-selenid-dibromid}$, som författaren iakttog vid framställningen av utgångssubstanserna för den tillärnade selenazansyntesen, rikligt material för föreliggande undersökning.

⁵⁾ J. Chem. Soc. London 101, 1583 (1912).

⁶⁾ J. Chem. Soc. London 117, 297 (1920).

$\text{Cl}_2\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$ och H_2O .

Bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenid-diklorid}$ framställdes enligt *Bells* och *Gibsons* förfarande⁷⁾, ehuru med smärre förenklingar i metodiken. Produktens hade smältpunkten 121° under sönderdelning. Såsom de nämnda auktorerna hava fastställt, är det de vid selen bundna Cl -atomerna, som vid upplösning i vatten kvantitativt reagera under bildning av HCl . Motsvarande hydroxid eller oxid har dock icke isolerats. — Det har lyckats författaren att erhålla bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenoxid}$ genom upplösning av dikloriden i vatten vid vanlig temperatur, neutralisering med natriumhydroxid, indunstning av lösningen i vakuum vid $30\text{--}40^\circ$ till skenbar torrhet, extrahering med kloroform och utfällning av substansen med eter eller petroleter. Ämnet i fråga, $\text{OSe}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$, är ett finkristallint, vitt och lockert pulver med smältpunkten 88° (insatt vid 80°). Det sönderfaller vid smältning under brunfärgning och stelnar icke mera vid avkyllning. Det löser sig lätt i vatten, etanol och kloroform, men är svårslösligt eller olösligt i de flesta andra organiska solventia, också tetraklormetan. Bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenoxid}$ sönderfaller i rumstemperatur — även i tillsmält kärl — inom några veckor till en brun olja, i vilken svart selen avsätter sig.

Analys: 0.2454 g sbst. gav 0.0887 g $\text{Se}^8)$
0.0986 g sbst. förbrukade efter en $\frac{1}{2}$ timmes kokning med vatten under återlopp 8.84 ccm 0.1-n NaOH motsv. 0.0313 g Cl .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{OCl}_2\text{Se}$	Ber.	Funnet
Se %	35.65	36.15
Cl %	31.92	31.79

Om en vattenlösning av bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenid-diklorid}$ fått stå något dygn i rumstemperatur, så visar det sig, att den för neutralisation erforderliga lutmängden avsevärt överstiger den för 2 Cl beräknade kvantiteten. Förklaringen härtill måste ligga däri, att även β -kloratomerna reagera med vatten, ehuru denna hydrolys, eller snarast förtvålning, försiggår mycket långsammare än reaktionen $> \text{SeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = > \text{SeO} + 2 \text{HCl}$. Ett försök att kvantitativt följa förtvålningens gång i en 5 %-ig lösning vid 19° ådagalade, att den är fullständig, d. v. s. natriumhydroxidförbrukningen motsvarar 4 Cl , först efter 72 timmars förlöpp. Den utförda titreringsserien visade även, att ett en gång neutraliserat prov icke vidare förbrukade någon lut, m. a. o. att bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]\text{-selenoxid}$ förtvålades med märk-

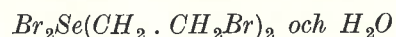
⁷⁾ l. c.

⁸⁾ *Bauer*: B. 48, 507 (1915).

bar hastighet blott i sur lösning. För isolerandet av den genom totalhydrolys av bis-[β -klor-etyl]-selenid-diklorid uppkomna substansen kokades en vattenlösning av nyssnämnda klorid under återlopp 1 timme, varvid den ingalunda sönderfaller, såsom Bell och Gibson uppgiva,⁹⁾ om blott lösningens koncentration icke överstiger 10 %. Härpå neutraliserades lösningen med bariumhydroxid under användning av fenolftalein som indikator, avfärgades med koldioxid, filtrerades och indunstades i vakuum vid 30—40° till skenbar torrhet. Resten extraherades med varm, absolut alkohol i några repriser, varpå alkoholen, som ej gav reaktion på barium, filtrerades och avkyldes, varvid en substans föll ut i små, otydliga, sammangytttrade kristaller. Ur moderluten utfälldes den vida större delen av ämnet genom eter eller acetontillsats. — Den sålunda erhållna substansen är mycket hygroskopisk och lättlöslig i etanol och metanol, men olöslig i övriga organiska solventia. (Förvarad i exsickator över en svavelsyre-vattenblandning med sp.v. 1.19, vilken vid rumstemperatur ger luften 80 % relativ fukt, upptog substansen över 70 % av sin egen vikt vatten.) Föreningen i fråga smälter under gasutveckling och guldfärgning vid 121° och kristalliserar icke mera vid avkylning. Vid analys visade sig här föreligga bis-[β -oxi-etyl]-selenoxid, $\text{OSe}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})_2$.

Analys: 0.1192 g sbst. förbrukade 13.03 ccm 0.09881-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ motsv. 0.0103 g O (se sid. 6).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Se}$	Ber.	Funnet
10 %	8.64	8.65



Bis-[β -brom-etyl]-selenid-dibromid framställdes enligt Bells och Gibsons¹⁰⁾ anvisningar. Substansen omkristalliserades ur bensol, vari den är lättare löslig än i kloroform och tetraklorometan, och hade smältpunkten 122°. (Bell och Gibson ange 118°.)

Bis-[β -brom-etyl]-selenid-dibromid löser sig betydligt långsammare i vatten än motsvarande klorförening. Ett efter skedd upplösning neutraliserat prov förbrukade lut motsvarande mellan 2 och 3 Br, vilket tyder på att β -bromatomerna redan till en del reagerat med vatten. Det neutraliserade provet blev icke mera surt, i likhet med kloridens vattenlösning. För att kunna isolera den primära hydrolysisprodukten var det därför lämpligast att lösa substansen i alkalisk miljö. Natriumhydroxid visade sig dock förorsaka sönderfall, liksom även under

⁹⁾ l. c.

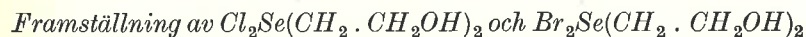
¹⁰⁾ l. c.

vissa omständigheter natriumkarbonat. Natriumbikarbonat i något överskott löste snabbt, under CO_2 -utveckling, de gula kristallerna till en färglös lösning, ur vilken efter indunstning i vakuum vid c:a 30° och extraktion med kloroform erhöles bis-[β -brom-etyl]-selenoxid med smältpunkten 60—61° under gasutveckling. Substansen visar likadana löslighetsförhållanden som klorföreningen, men sönderfaller betydligt snabbare.

Analys: 0.1080 g sbst. förbrukade efter en $\frac{1}{2}$ timmes kokning med vatten under återlopp 7.05 ccm 0.1-n NaOH motsv. 0.0563 g Br och därpå efter förnyad ansyrning med svavelsyra och KJ-tillsats 6.82 ccm 0.09881-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ motsv. 0.0054 g O.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{OBr}_2\text{Se}$	Ber.	Funnet
Br %	51.38	52.13
O %	5.14	5.00

Bis-[β -brom-etyl]-selenid-dibromid förtvålas fullständigt i 1 %-ig vattenlösning vid 18° på 50 minuter, således avsevärt snabbare än den analoga klorföreningen. Slutprodukten är i båda fallen densamma, bis-[β -oxi-etyl]-selenoxid.



Såsom redan Bell och Gibson iakttagit,¹¹⁾ utfällas såväl bis-[β -klor-etyl]-selenid-diklorid som bis-[β -brom-etyl]-selenid-dibromid momentant ur sina (nyssberedda!) vattenlösningar vid tillsats av koncentrerad klorväte- resp. bromvätesyra. Reaktionen $\text{>SeHlg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{>SeO} + 2 \text{HHlg}$ (Hlg = Cl, Br) har således ionär karaktär, och det ligger nära till hands att tillämpa samma förfarande på bis-[β -oxi-etyl]-selenoxid. I själva verket erhålles också ur en koncentrerad vattenlösning av denna substans, vid tillsats av koncentrerad bromvätesyra till svag brunfärgning och därpå följande rivning med glasstav, motsvarande dibromid, bis-[β -oxi-etyl]-selenid-dibromid, $\text{Br}_2\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})_2$. Föreningen kristalliserar ur en kloroform-etanolblandning i ljusgula nålar med smältpunkten 94—95° under sönderdelning. Den löser sig lätt i vatten, varvid Br-atomerna hydrolytiskt avspjälkas, och i etanol, men svårt i absolutiserad kloroform och andra organiska lösningsmedel. — Substansen kan även framställas direkt ur bis-[β -brom-etyl]-selenid-dibromid genom kokning av en vattenlösning, indunstning av densamma vid något förhöjd temperatur till ringa volym och därpå följande avkylning, eventuellt under tillsats av bromvätesyra för fullständigare utfällning.

¹¹⁾ l. c.

Analys: 0.2618 g sbst. gav 0.0627 g Se
0.1677 g sbst. förbrukade 10.35 ccm 0.09881-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
motsv. 0.0817 g Br

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{Se}$	Ber.	Funnet
Se %	24.06	23.95
Br %	48.57	48.72

Den analoga klorföreningen, bis- $[\beta\text{-oxi-etyl}]$ -selenid-diklorid, $\text{Cl}_2\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})_2$, är icke lika lätt tillgänglig på grund av sin ytterliga löslighet i vatten, men kan dock framställas genom kokning under återlopp av en 5 %-ig vattenlösning av bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]$ -selenid-diklorid, indunstning i vakuum vid 30—40° till aldeles minimal volym och därpå följande skarp avkylning. Omkristalliserad ur kloroform erhölls ämnet i fina, vita nålar med otydlig smältpunkt vid 85—86° under sönderdelning.

Analys: 0.0975 g sbst. förbrukade 8.20 ccm 0.09881-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
motsv. 0.0287 g Cl

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Se}$	Ber.	Funnet
Cl %	29.53	29.46

β -Substituerade dietylselenid-dikloriders, -dibromiders och -oxidens förhållande till HJ.

Vid tillsats av kaliumjodid till en nyssberedd vattenlösning av bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]$ -selenid-diklorid eller bis- $[\beta\text{-brom-etyl}]$ -selenid-dibromid erhålles icke, såsom mjöligan att vänta vore, en selenid-dijodid, utan lösningen blir chokoladartad och innehåller fri jod i en kvantitet motsvarande tvänne ekvivalenter. Om lösningen under trägen omrörning avfärgas med natriumtiosulfat, är den till en början mjölkaktig men brunfärgas inom kort ånyo, under det mera jod frigöres. Det ligger nära till hands att antaga, att denna senare reaktion står i samband med halogenatomerna i β -ställning. Försök med bis- $[\beta\text{-oxi-etyl}]$ -selenid-diklorid och -dibromid i vattenlösning och tillsats av KJ gävo en klarbrun lösning, som vid titrering med tiosulfat visade sig innehålla precis tvänne ekvivalenter jod. (Se analyserna ovan).

Bis- $[\beta\text{-klor, resp. } \beta\text{-brom-etyl}]$ -selenoxid i vattenlösning frigöra icke genast jod ur kaliumjodid, men väl vid ansyrning, och förhålla sig därpå som ovan skildrats i fråga om bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]$ -selenid-diklorid och den analoga Br-föreningen.

En vattenlösning av bis- $[\beta\text{-oxi-etyl}]$ -selenoxid frigör icke jod ur kaliumjodid förrän efter ansyrning (med svavelsyra eller ättiksyra). Den titrerbara jodmängden uppgår till två ekvivalenter.

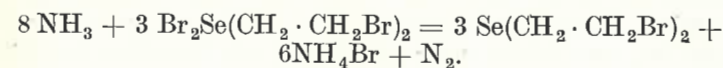
Ur en lösning av natriumjodid i aceton frigöres jod på motsvarande sätt. Vid användning av aceton förblir lösningen klar i samtliga av författaren undersökta fall, vilket självfallet är en fördel vid titrimetrisk bestämning av den frigjorda jodmängden, ehuru denna fördel i någon mån nedtynges av att stärkelse icke kan användas som indikator.

Det synes sålunda på basen av dessa försök, som om dijdider av β -substituerade derivat av dietylselenid icke vore beständiga. Fastmer frigöra dietylselenidderivat med 4-värd selen ur KJ i sur lösning tvänne ekvivalenter jod, under förutsättning att de ifrågavarande derivaten äro av den beskaffenheten, att den uppkomna produkten icke reagerar med jodväte. Detta har bekräftat sig i fråga om alla av författaren undersökta föreningar, och denna reaktion har med framgång använts för titrimetrisk analys av nya substanser.

Den kemiska process, som här försiggår är en reduktion av den 4-värda selenföreningen under bildning av motsvarande dietylselenidderivat. (Se sid. 24).

Inverkan av ammoniak på β -substituerade dietylselenid-diklorider och -dibromider i icke hydrolyserande lösningsmedel.

Bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]$ -selenid-diklorid och motsvarande bromförening lösa sig icke särdeles lätt i etanol. Den förra substansen kan dock omkristalliseras därur. Vid inledning av torr, gasformig ammoniak i en kall etanolsuspension av de anförda föreningarna inträder emellertid glatt upplösning. En undersökning av reaktionsprodukterna visar, att salmiak resp. ammoniumbromid bildats, varjämte till följd av vattenhalten i etanolen — t. o. m. i s. k. absolut alkohol — utgångssubstansen motsvarande selenoxid uppkommit. — Men även ur en lösning av de nämnda seleniderna i kloroform, som befriats från alkohol och destillerats över fosforpentoxid, utfaller vid inledning av NH_3 (torkad över kalciumoxid och natriumamid) ammoniumhaloid i en kvantitet motsvarande 2 Hlg. Huru denna reaktion tillgår, syntes till en början rätt svårt att förklara. Emellertid erhölls efter inledning av ammoniak i en svagt kokande, mättad lösning av bis- $[\beta\text{-brom-etyl}]$ -selenid-dibromid i torr kloroform till tydlig NH_3 -lukt, avdunstning av lösningsmedlet och extraktion med eter bis- $[\beta\text{-brom-etyl}]$ -selenid. — Bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]$ -selenid-diklorid gav, på samma sätt behandlad, bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]$ -selenid. Ammoniak verkar sålunda i detta fall reducerande och reaktionen försiggår antagligen enligt likheten



Detta styrkes även därav, att vid försök att kvantitativt bestämma den gas, som avgår, en gasutveckling tydligt kunde iakttagas, ehuru några med teorin överensstämmande värden icke erhöles, vilket förmodligen beror på kvävet's löslighet i organiska lösningsmedel.

Huruvida ovan skildrade reaktion äger allmän giltighet för β -derivat av dietylselenid-diklorid resp. -dibromid är svårt att med bestämdhet säga, trots att det synes osannolikt, att reaktionen vore beroende av halogenatomerna i β -ställning. Utförda försök giva visserligen vid handen, att ammoniumhaloid kvantitativt bildas, men å andra sidan frigör den indunstade reaktionsblandningen efter ansyrning jod ur kaliumjodid, vilket tyder på att selenföreningen icke reducerats, åtminstone ej kvantitativt, utan föreligger i form av en selenoxid. Denna fordrar dock för sin uppkomst närvaro av vatten, vilket av författaren under — mänskligt att se — tillfyllestgörande åtgärder undvikits. Om också frågan, huruvida NH_3 verkar reducerande på selenid-dihalogenider även i andra fall än de ovan relaterade, tills vidare sålunda måste lämnas obesvarad, kan dock med säkerhet fastslås, att reaktionen är ytterst känslig för fukt.

β -Substituerade dietylselenid-dikloriders resp. -dibromiders förhållande till aceton.

Under försök att omkristallisera bis- $[\beta$ -brom-etyl]-selenid-dibromid ur aceton observerade författaren en påfallande bildning av bromaceton, vilket ämne ju synnerligen lätt ger sig tillkänna genom sin typiska lukt och sina obehagliga, tårretande egenskaper. Försök med följande föreningar gävo vid uppvärmning i acetonlösning tydlig brom- resp. kloracetonluk: $\text{Cl}_2\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$, $\text{Br}_2\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$, $\text{Cl}_2\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br})_2$, $\text{Br}_2\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})_2$, medan bis- $[\beta$ -brom-etyl]-selenid gav negativt resultat, vilket bevisar att β -bromatomerna icke deltaga i reaktionen.

Även om denna reaktion icke är av större betydelse, exemplifierar den dock den lätthet, varmed organoselenid-diklorider och -dibromider avgiva halogen.

β -Substituerade dietylselenid-dikloriders och -dibromiders förhållande vid upphettning över deras smältpunkt.

Samtliga av författaren undersökta selenid-diklorider och -dibromider hava visat sig sönderfalla vid upphettning till smältning, liksom även oxiderna. I avsikt att utreda vilka produkter, som bildas vid sönderfallet, och huruvida regelbun-

denheter härvidlag kunna konstateras, upphettades till en början ett prov bis- $[\beta$ -brom-etyl]-selenid-dibromid i en av ett litet provrör tillverkad retort, vars till kapillarrör utdragna hals mynnade i ett rör för mikrokokpunktsbestämning enligt *Siwoloboff*¹²⁾. Då termometern i oljebadet visade mellan 130 och 140° började en färglös vätska destillera över. Temperaturen höjdes småningom till 160°, så länge destillationen ännu pågick. Destillatet, som var tyngre än vatten och olösligt i detta, prövades direkt på kokpunkt enligt *Siwoloboff* och visade sig börja koka skarpt vid 130.5°. Avkyld i med luft genomblåst eter stelnade substansen till ett sidenglänsande aggregat vid 6 å 7° och smalt under långsam uppvärmning vid 10°. Destillatet var sålunda etylenbromid. I retorten kvarblev elementär selen i nästan teoretisk kvantitet. Sönderfallet hade ägt rum enligt likheten $\text{Br}_2\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br})_2 \rightarrow 2 \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{Se}$.

Vid upphettning av bis- $[\beta$ -klor-etyl]-selenid-diklorid, erhöles ett destillat med kokpunkten 83° och smältpunkten —37°, vilka äro karaktäristiska data för etylenklorid.

Ur bis- $[\beta$ -klor-etyl]-selenid-dibromid och bis- $[\beta$ -brom-etyl]-selenid-diklorid erhöles destillat, som vart för sig eller blandade hade kokpunkten 104° och smältpunkten —17 — —16°, karaktäristiska för 1-klor-2-brom-etan.

Vid upphettning till 170° av $\text{Br}_2\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})_2$ erhöles ett färglöst destillat, som icke innehöll selen, och som till en viss grad var lösligt i vatten, med kokpunkten 147°, vilket skulle tyda på etylenbromhydrin.

Av ovan anförda försök att döma förefaller det, som vore det en allmän regel, att β -derivat av dietylselenid-diklorid resp. -dibromid vid upphettning över sin smältpunkt sönderfalla i selen och motsvarande β -etanderivat med klor eller brom i α -ställning.

Bis- $[\beta$ -oxi-etyl]-selenoxid avger vid upphettning etylen, medan dess sönderfall i övrigt förefaller rätt komplicerat.

Vid destillation av ett nio månader gammalt preparat av bis- $[\beta$ -klor-etyl]-selenoxid, som sönderfallit till en brun olja och selen, erhöles flera fraktioner mellan 90 och 150°, vilket antyder ett sönderfall, som är betydligt svårare att tolka än selenid-dihalogenidernas.

Framställning av bis- $[\beta$ -klor-etyl]-selenid och bis- $[\beta$ -brom-etyl]-selenid.

För erhållandet av den förstnämnda av ovan rubricerade föreningar följde författaren *Bells* och *Gibsons* anvisningar.¹³⁾

¹²⁾ B. 19, 795 (1886).

¹³⁾ l. c.

Dessa lämpa sig dock icke för framställandet av bromföreningen på grund av de större svårigheterna att lösa bis-[β -brom-etyl]-selenid-dibromid i vatten och β -bromatomernas rätt så snabba förtvålning. Efter en längre serie försök visade det sig fördelaktigast att lösa dibromiden i något mera än beräknad kvantitet 10 %-ig natriumbikarbonatlösning. Till lösningen slås isbitar i tillräcklig mängd och eter, varpå en kall lösning innehållande något mera än den teoretiska mängden kaliummetabisulfit, $K_2S_2O_5$, tillföres. Reaktionsblandningen blir mjölkaktig, men klarnar vid omskakning. Eterskiktet avsepareras möjligast snabbt, sköljes med vatten och torkas över kaliumkarbonat. Etern avdestilleras och produkten omkristalliseras ur torr petroleter. Reduktionen försiggår enligt likheten $K_2S_2O_5 + 4 \text{ Br}_2\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br})_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br})_2 + 4 \text{ HBr} + 2 \text{ KHSO}_4$ och utbytet uppgår till 90—95 %. Bis-[β -brom-etyl]-selenid kristalliserar i färglösa nålar med smältpunkten 46.5—47.5°, och icke 44.2° som Bell och Gibson uppgiva. Etylalkohol lämpar sig icke för omkristallisering av ämnet på grund av orsaker, som längre fram beröras.

Av Se-atomen betingade additionsreaktioner hos β -derivat av dietyl-selenid.

Såsom Bell och Gibson påvisat¹⁴⁾, addera både bis-[β -klor-etyl]-selenid och motsvarande bromförening såväl klor som brom under bildning av motsvarande diklorider och dibromider. Denna egenhet synes vara karaktäristisk icke blott för derivat av dietyl-selenid, utan även för alla organoselenföreningar med en tvåvärd selenatom. — Några direkta oxidationsprodukter av ovan anförda enkla selenider erhöles de nämnda auktorerna icke.

Författaren har framställt bis-[β -klor-etyl]-selenoxid och bis-[β -brom-etyl]-selenoxid genom direkt oxidation och funnit dessa oxider identiska med de ur bis-[β -klor-etyl]-selenid-diklorid och bis-[β -brom-etyl]-selenid-dibromid genom upplösning i vatten erhållna oxiderna. Såsom oxidationsmedel användes ozon, som ur en tetraklormetanlösning av de enkla seleniderna utfäller oxiderna.

¹⁴⁾ l. c.

Anmärkning! Enligt av författaren anställt försök utfaller ur en tetraklormetanlösning av bis-[β -klor-etyl]-sulfid vid ozoninledning en vit kristallmassa, som omkristalliserad ur vatten har smältpunkten 109°, vilket överensstämmer med smältpunkten för bis-[β -klor-etyl]-sulfoxid. — Författaren ämnar vid tillfälle undersöka även andra sulfiders förhållande till ozon.

Försök att ur bis-[β -alkoxi-etyl]-selenider (se sid. 14) erhålla selenoxider med ozon gävo som resultat tjockflytande vätskor, som icke kunde bringas till kristallisation. De frigjorde dock jod ur NaJ i aceton efter ansyrning, vilket ogensågligen tyder på 4-värd selen.

Destruktionsreaktioner hos bis-[β -klor-etyl]-selenid och bis-[β -brom-etyl]-selenid.

De båda ovannämnda föreningarna äro av ganska instabil natur i motsats till de analoga svavelföreningarna. Vid en längre tids uppbevaring i rumstemperatur sönderdelas de under avskiljande av selen. — De nämnda seleniderna äro olösliga i vatten, men sönderfalla totalt vid kokning därmed. I lut lösa de sig icke heller. Om de övergjutas med kall lut, kan till en början ingen förändring iakttagas, men efter en stund rödfärgas substansen, och en gasutveckling inträder. Vid kokning med 8 %-ig lut försiggår sönderfallet mycket raskt under kvantitativ utveckling av etylen. — Man kunde vänta sig att behandling av dessa selenider med lut skulle giva divinylselenid. Emellertid har författaren icke vid något försök varnat symptom, som skulle antyda en dylik reaktionsgång.

Om bis-[β -klor-etyl]-selenid upplöses i aceton, vari den är ytterst lätt löslig, och en lösning av natriumjodid i aceton tillsättes, börjar efter en stunds förlopp jod att frigöras, och om lösningen är tillräckligt koncentrerad faller NaCl ut. Vätskan mörknar allt mer, och om den frigjorda jodmängden efter något dygn avlägsnas med tiosulfatlösning, varvid natriumkloriden till följd av vattentillsatsen går i lösning, inträder förrän lösningen fullständigt avfärgats, sönderfall, i det selen begynner avskilja sig. Tiosulfatåtgången motsvarar ungefär 1 klor-ekvivalent. — Förhöjd temperatur och vattentillsats ävensom ett kontinuerligt avlägsnande av den frigjorda jodmängden befrämja jodavskiljningen i påfallande grad.

Bis-[β -brom-etyl]-selenid förhåller sig gentemot NaJ i acetonlösning aldeles analogt, men reaktionshastigheten står i en annan klass, i det jodavskiljningen vid rumstemperatur fordrar blott några minuter.

Enär det stöter på svårigheter att isolera den primära produkten, på grund av dess benägenhet för sönderfall, är det icke lätt att uttala sig om huru reaktionen förlöper. Det synes dock sannolikt, att bis-[β -jod-etyl]-selenid först bildas, och att denna sedermera destrueras. Frågan skall bli föremål för fortsatt utredning.

Utom i vattenlösning verkar ammoniak sönderdelande på bis-[β -brom-etyl]-selenid även i vissa organiska lösningsmedel.

Vid inledning av torr NH_3 i nyssberedda lösningar av nämnda selenid i metyl-, etyl- och benzylalkohol inträder sönderfall under utveckling av en brännbar gas med tydlig etylenlukt, samtidigt som lösningen grumlas av en gul substans, selen, vars färgton hastigt fördjupas över terracotta till mörkbrun. — I aceton, eter, kloroform och petroleter inträder icke nyss skildrade sönderfall, som möjligen kan bero på en ringa vattenhalt hos de använda alkoholpreparaten.

Selenodiglykol.

Bis- $[\beta\text{-klor-etyl}]$ -selenid och bis- $[\beta\text{-brom-etyl}]$ -selenid kunna förtvälas till motsvarande alkohol, selenodiglykol, bis- $[\beta\text{-oxi-etyl}]$ -selenid, $\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})_2$, genom upplösning i aceton och vattentillsats. Den med lut titrabla syrakvantiteten motsvarar 2 Cl resp. 2 Br. — Selenodiglykol kan självfallet framställas även genom reduktion av motsvarande, tidigare beskrivna selenoxid. Glykolen är en rätt viskos, ljusgul olja, som icke osönderdelad kan destilleras i vanligt vakuum, men väl vid 2 mm Hg, varvid den kokar vid 143° . $D_4^{20} = 1,5830$ och $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,55499$. Den är löslig i vatten, etanol, aceton och kloroform, men svåröslig i andra organiska lösningsmedel. Den adderar i kloroformlösning klor och brom, varvid tidigare beskrivna bis- $[\beta\text{-oxi-etyl}]$ -selenid-diklorid resp. -dibromid uppkomma.

Analys: 0.2712 g subst. gav 0.1261 g Se

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Se}$	Ber.	Funnet
Se %	46.78	46.50

Med fenylisocyanat erhålles bis-fenyluretanen, som omkristalliserad ur alkohol har smältpunkten 130° . Den ger i sin tur med brom en dibromid, ur vilken efter kaliumjodidbehandling fenyluretanen återvinnes.

Analys: (dibromiden av selenodiglykol-bis-fenylkarbamidsyreester) 0.0907 g subst. förbrukade 3.20 cc 0.1-n NaOH motsv. 0.0256 g Br samt efter ansyrning och NaJ-tillsats 3.23 ccm 0.09875-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ motsv. 0.0255 g Br.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2\text{Se}$	Ber.	Funnet
Br %	28.18	28.22
	—	28.11

Bis- $[\beta\text{-brom-etyl}]$ -selenid och alkoholer.

Bis- $[\beta\text{-brom-etyl}]$ -selenid löser sig tämligen lätt i alkoholer. Om NH_3 inledes i en nyssberedd lösning inträder som ovan

nämndes sönderfall. Om lösningen emellertid fått stå något eller några dygn och ammoniak först härpå tillföres uteblir sönderfallet. Efter avdestillering av överskottet alkohol kvarblir ammoniumbromid och en svårflyktig vätska. Vid användning av metylalkohol erhöles efter extraktion med eter och destillation i vakuum en svagt ljusgulgrön, tämligen lättflytande vätska (Kp. 7 mm 94°) med $d_4^{20} = 1,2908$ och $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,48650$, som vid analys visade sig vara bis- $[\beta\text{-metoxi-etyl}]$ -selenid eller selenodiglykolens dimetyleter, $\text{Se}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$. Denna eter kokar vid 772 mm under ringa sönderdelning vid 218.5° . Den blir något mera trögflytande vid -83° men kristalliserar ännu icke vid denna temperatur. Den löser sig icke i vatten, men lätt i organiska solventia. Etern adderar klor och brom under bildning av motsvarande diklorid (Smp. $71\text{--}72^\circ$) och dibromid (Smp. $60\text{--}61^\circ$), vilka i vatten hydrolyseras kvantitativt och frigöra jod i teoretisk mängd ur alkalijodider. — Ur en tetraklorormetanlösning utfaller vid ozoninledning en olja, som relativt lätt sönderdelas. Den löser sig i vatten och frigör efter ansyrning jod ur kaliumjodid. Här föreligger med all sannolikhet en oxid, ehuru den t. v. åtminstone icke kunnat framställas i ren form.

Analys: Bis- $[\beta\text{-metoxi-etyl}]$ -selenid

I	0.1698 g subst. gav 0.0684 g Se
II	0.2621 g subst. gav 0.1050 g Se

Metoxyl-bestämning enligt Kirpal och Bühn¹⁵⁾

I	0.2020 g subst. förbrukade 20.26 ccm 0.1-n AgNO_3 motsv. 0.0628 g CH_3O
II	0.1754 g subst. förbrukade 17.62 ccm 0.1-n AgNO_3 motsv. 0.0547 g CH_3O

Molekylarviktsbestämning i bensol

0.6491 g subst. gav i 10.7550 g bensol en fryspunktsdepression av $1,605^\circ$.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Se}$	Ber.	Funnet
Mol. vikt.	197.31	192.54
Se %	40.14	I 40.28
		II 40.06
CH_3O %	31.44	I 31.11
		II 31.16

Bis- $[\beta\text{-metoxi-etyl}]$ -selenid-diklorid

0.0526 g subst. förbrukade 4.00 ccm 0.09881-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ motsv. 0.014 g Cl

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Se}$	Ber.	Funnet
Cl %	26.44	26.64

¹⁵⁾ B. 47, 1084 (1914).

Bis-[\beta-metoxi-etyl]-selenid-dibromid

0.1395 g subst. förbrukade 7.78 ccm 0.1-n NaOH motsv.

0.0622 g Br

$C_6H_{14}O_2Br_2Se$

	Ber.	Funnet
Br %	44.75	44.57

Utom dimetyletern av selenodiglykol har författaren på motsvarande sätt framställt dietyl-, di-n-propyl-, di-isopropyl- och dibenzyletrarna, medan däremot försök att framställa fenyletern hittills strandat. — De nämnda substanserna förhålla sig i tillämpliga delar som dimetyletern. Kokpunkten blir högre och specifika vikten avtager med stigande molekylarvikt. Försök att ur etrarnas ljusbrytning beräkna atomrefractionen för selen hava icke gett något konstant värde. — De framställda alifatiska etrarnas, med undantag för dimetyleterns, diklor- och dibromadditionsföreningar hava egendomligt nog icke kunnat bringas till kristallisation, ehuru analyserna på de oljeartade additionsprodukterna otvetydigt ge vid handen, att normala dihalogenider föreligga. Dibenzyletern ger däremot en kristalliserande dibromid.

Den reaktion, som för till selenodiglykoletrarna, är såtillvida märklig att en vid en metylengrupp bunden bromatom vid vanlig temperatur med märkbar hastighet reagerar med alkoholiskt hydroxylväte under eterbildning. Bis-[\beta-klor-etyl]-selenid visar samma reaktion, ehuru reaktionshastigheten är avsevärt mindre. Orsaken till denna rörlighet hos \beta-halogenatomerna måste tillskrivas selenatomen i molekylen, ty försök att koka motsvarande svavelförening, bis-[\beta-klor-etyl]-sulfid, med metylalkohol i 10 %-ig lösning under återlopp flera timmar, gävo icke vid handen att dimetyletern av tiodiglykol skulle bildats, åtminstone ej i större kvantiteter.

Helsingfors, Harakka i januari 1932.

Sekotuksien alkoholipitoisuuden laskeminen.

Kirjoittanut

M. Brofeldt.

Suomessa on tähän saakka yleisesti käytetty tilavuusprosentteja alkoholipitoisten aineiden väkevyyden määrittämiseksi. Uudessa alkoholilainsäädännössämme on kuitenkin, tullilakia lukuunottamatta, luovuttu tästä vanhoillisesta kannasta ja siirrytty painoprosentteihin. Ikävä kyllä, tulliviranomaiset ovat pitäneet kiinni vanhasta laskutavasta, mutta toivottavasti tässäkin suhteessa saadaan aikaan muutos tulevaisuudessa.

Tilavuusprosentteja käytettäessä on aina otettava huomioon nesteen lämpötila sekä etanolin (etylialkoholin) ja veden sekottamisesta syntyvä supistuminen. Suomessa, samoin kuin m. m. Skandinavianmaissa ja Ranskassa, on normaalilämpötilaksi otettu + 15° C, Saksassa taasen 12 4/9° R eli 15.56° C, paitsi virallisissa tutkimuksissa, joissa nytemmin Saksassa käytetään yksinomaan painoprosentteja. Niinpä Saksassa ei enää edes vaa'ata muita alkoholimittareita kuin sellaisia, jotka näyttävät painoprosentteja.

Ainoastaan yhdessä suhteessa ollaan riippuvaisia lämpötilasta painoprosentteja käytettäessä, nimittäin kun etanolivesiseoksen väkevyys mitataan alkoholimittarilla (alkoholometrillä). Tämä koje on oikeastaan areometri, jonka osottama väkevyys riippuu mitattavan nesteen ominaispainosta. Jos neste on mitattu muussa kuin + 15° C lämpötilassa, on alkoholimittarin osottama »näennäinen väkevyys» muutettava taulukojen avulla »todelliseksi väkevyydeksi» + 15° C lämpötilassa. Tällä tavoin saatu todellinen väkevyys on nesteen etanolipitoisuus painoprosenteissa, ja kun sitä sekä punnitusta käytetään, ollaan kokonaan riippumattomia lämmön vaikutuksesta.

Ohimennen mainittakoon, että alkoholimittaria ei voi suoraan käyttää väkevyyssmittarina sellaisissa alkoholipitoisissa aineissa, joissa on muita ominaispainoon vaikuttavia aineita kuin etanolia ja vettä.

Useat teknilliset laitokset, jotka teollisuudessaan käyttävät alkoholipitoisia aineita, ovat järjestäneet sekotuksensa tilavuusmittojen ja tilavuusprosenttien mukaan. Helpottaakseni sellaisten laitosten siirtymistä käyttämään painoprosentteja ja

punnitusta sekä osottaakseni siirtymisen etuja vanhaan laskutapaan verrattuna, olen laatinut erinäisiä kaavoja, joiden mukaan alkoholipitoisuus voidaan laskea sekä paino- että tilavuusprosentteissa käytetyistä mittayksiköistä riippumatta. Kun tällaisia kaavoja ei yleensä tapaa kirjallisuudessa ja kun tämän lehden lukijoiden joukossa lienee monta, joita asia voi kiinnostaa, olen siihen kehoitettuna päättänyt julkaista ne.

I.

Olettakaamme, että olemme punninneet ja sekottaneet seuraavia aineita:

Ka	kilogr. ainetta, jonka alkoholipit. painopros. on	Pa	%
Kb	» » » » » »	Pb	%
Kc	» » » » » »	Pc	%
Kd	» » » » » »		0
Ke	» » » » » »		0

Sekotus sisältää silloin etanolia (100 %:sta alkoholia):

$$\frac{Ka \cdot Pa \%}{100} + \frac{Kb \cdot Pb \%}{100} + \frac{Kc \cdot Pc \%}{100} \text{ kilogrammaa.}$$

Kun koko sekotuksen paino on $Ka + Kb + Kc + Kd + Ke$ kiloa, sisältää yksi kilo sekotusta

$$\frac{\frac{Ka \cdot Pa \%}{100} + \frac{Kb \cdot Pb \%}{100} + \frac{Kc \cdot Pc \%}{100}}{Ka + Kb + Kc + Kd + Ke} \text{ kiloa etanolia.}$$

Sekotuksen alkoholipitoisuus painoprosenteissa on niinmuodoin:

$$Ps \% = 100 \cdot \frac{\frac{Ka \cdot Pa \%}{100} + \frac{Kb \cdot Pb \%}{100} + \frac{Kc \cdot Pc \%}{100}}{Ka + Kb + Kc + Kd + Ke} =$$

$$\frac{Ka \cdot Pa \% + Kb \cdot Pb \% + Kc \cdot Pc \%}{Ka + Kb + Kc + Kd + Ke}$$

II.

Jos kaikki lähtöaineet on mitattu tilavuusmitoilla + 15° C lämpötilassa, on laskutapa seuraava:

Lähtöaineet ovat

La	litr. ainetta, jonka alkoholipit. tilavuuspros. on	Va	%
Lb	» » » » » »	Vb	%
Lc	» » » » » »	Vc	%
Ld	» » » » » »		0
Le	» » » » » »		0

a) Oletamme ensin, että valmiin sekotuksen tilavuus on mitattu + 15° C lämpötilassa, ollen Ls litraa (kun alkoholia ja vettä tai eri-vaikkeitä alkoholiliuoksia sekoitettaessa tapahtuu supistuminen, ei syntyneen sekotuksen tilavuus suinkaan ole sama kuin lähtöaineiden tilavuuksien summa). Sekotuksen alkoholipitoisuus tilavuusprosentteissa on silloin:

$$Vs \% = \frac{La \cdot Va \% + Lb \cdot Vb \% + Lc \cdot Vc \%}{Ls}$$

Tilavuusprosentti voidaan muuttaa painoprosentiksi ja päinvastoin, jos sekotuksen ominaispaino $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ (Ds) on tunnettu, seuraavien kaavojen mukaan:

$$Ps \% = \frac{0.79425 \cdot Vs \%}{Ds} \text{ ja } Vs \% = \frac{Ds \cdot Ps \%}{0.79425}$$

jossa luku 0.79425 on etanolin ominaispaino $\frac{15^\circ}{15^\circ}$.

Tässä yhteydessä en voi olla mainitsematta virhettä, jonka olen tavannut ammattikirjallisuudessa, vieläpä julkisissa analyysitodistuksissakin ja joka koskee alkoholipitoisuutta aineissa, joissa paitsi etanolia ja vettä on muita ominaispainoon vaikuttavia aineita. Jos alkoholipitoisuus tislauksen menetelmää käyttäen on määrätty esim. tilavuusprosentteissa ja on tahdottu ilmoittaa myöskin painoprosentti, on taulukoista ilman muuta otettu saatua tilavuusprosenttia vastaava painoprosentti, ottamatta huomioon, että tämä on tislauksessa puhtaan etanoli-vesiseoksen painoprosentti, vaan ei suinkaan alkuperäisen aineen.

b) Jos lähtöaineet on mitattu tilavuusmitoilla 15 asteessa ja ominaispainot $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ (Da, Db, Dc, Dd, De) ovat tunnetut, mutta valmiin seoksen määrä on tuntematon, saadaan alkoholipitoisuus painoprosenteissa seuraavasti:

$$Ps \% = 100 \cdot \frac{0.99913 \cdot \frac{1}{100} (La \cdot Va \% + Lb \cdot Vb \% + Lc \cdot Vc \%)}{0.99913 (La \cdot Da + Lb \cdot Db + Lc \cdot Dc + Ld \cdot Dd + Le \cdot De) + \frac{0.79425}{100} (La \cdot Va \% + Lb \cdot Vb \% + Lc \cdot Vc \%)} = \frac{0.99913 \cdot (La \cdot Va \% + Lb \cdot Vb \% + Lc \cdot Vc \%)}{La \cdot Da + Lb \cdot Db + Lc \cdot Dc + Ld \cdot Dd + Le \cdot De}$$

edellyttäen, että 1 sm³ vettä + 15° C lämpötilassa painaa 0.99913 grammaa.

Jos valmiin seoksen ominaispainon on tuntematon, emme painoprosentista voi laskea vastaavaa tilavuusprosenttia siinä tapauksessa, että lähtöaineissa paitsi etanolia ja vettä on muita ominaispainoon vaikuttavia aineita. Ellemme ole mitanneet valmiin seoksen tilavuutta, emme tilavuusprosenttia voi suoraan laskea, vaan on meidän ensin laskettava seoksen tilavuus, ottaen huomioon supistuminen ja lähtöaineissa olevat muut aineet kuin etanoli ja vesi.

Otaksukaamme, että lähtöaine »a» on puhdas etanoli-vesiseos, »b» alkoholipitoinen ekstrakti, joka sisältää kuivaainetta Eb grammaa 100 sm³:ssä, »c» alkoholipitoinen tislatti, joka 100 sm³:ssä sisältää Ec sm³ haihtuvia aineita, kuten estereitä ja eterisiä öljyjä, »d» alkoholiton sekoitus erinäisiä vedettömiä nesteitä ja »e» vettä. Muut konstantit ovat edellä mainitut.

Kun meidän täytyy ottaa huomioon supistuminen, eliminoimme ensin kaikki muut aineet, paitsi etanolia ja vettä, jotka ajattelemmekin sekoitetuiksi niissä määrin, kuin ne sisältyvät lähtöaineisiin.

Jos käytettävissämme on Fock'in taulukot löydämme taulukosta I tilavuusprosenttia Va % vastaavan vesimäärän (v), s. o. litramäärän vettä 100:ssa litrassa sekoitusta, jonka merkitsemme Ha. Windisch'in taulukoista löydämme taasen vastaavan ominaispainon (Da) ja etanolipainon 100 sm³:ssä (Ga). Kun Ga + 0.99913 · Ha = $\frac{Ga}{0.99913}$ · 100 · Da, on Ha = 100 · Da — $\frac{Ga}{0.99913}$.

Myöskin ilman taulukkoja saamme Ha, kun ominaispainon ja tilavuusprosentti ovat tunnetut. Kun Ga = 0.99913 · 0.79425 · Va %, on Ha = 100 · Da — 0.79425 · Va %.

Taulukkoja emme voi käyttää aineille »b» ja »c», ne kun eivät ole puhtaita etanoli-vesiseoksia. Vesimäärät saadaan kuitenkin yhtälöistä Hb = 100 · Db — $\frac{Eb}{0.99913}$ ja Hc = 100 · Dc — 0.79425 · Vc % — Ec · D'c, jossa D'c tarkoittaa aineessa »c» olevien haihtuvien aineiden yhteistä ominaispainoa $\frac{15^\circ}{15^\circ}$.

Lähtöaineet sisältävät La · $\frac{Va \%}{100}$ + Lb · $\frac{Vb \%}{100}$ + Lc · $\frac{Vc \%}{100}$ litraa etanolia ja La · $\frac{Ha}{100}$ + Lb · $\frac{Hb}{100}$ + Lc · $\frac{Hc}{100}$ + Le · $\frac{100}{100}$ litraa vettä. Kun nämä ajatellaan sekoitetuiksi, on supistumisen johdosta seoksen tilavuus pienempi kuin komponenttien.

Todellinen tilavuus saadaan laskemalla ensin seoksen painoprosentti: Px % = $\frac{0.99913 \cdot 0.79425 (La \cdot Va \% + Lb \cdot Vb \% + Lc \cdot Vc \%)}{0.99913 \cdot \frac{1}{100} [0.79425 (La \cdot Va \% + Lb \cdot Vb \% + Lc \cdot Vc \%)] + La \cdot Ha + Lb \cdot Hb + Lc \cdot Hc + Le \cdot 100}$

Windisch'in taulukoista löydämme painoprosenttia vastaavan ominaispainon $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ (Dx). Jos nyt etanoli-vesiseoksen paino (ylläolevan yhtälön nimittäjä) jaetaan luvulla 0.99913 · Dx, saadaan seoksen tilavuus:

$$0.99913 \cdot \frac{1}{100} [0.79425 (La \cdot Va \% + Lb \cdot Vb \% + Lc \cdot Vc \%)] + La \cdot Ha + Lb \cdot Hb + Lc \cdot Hc + Le \cdot 100$$

$$0.99913 \cdot Dx$$

Lisäämällä tähän lähtöaineissa olevien muiden aineosien, nim. kuiva-aineiden, haihtuvien aineiden ja vedettömien nesteiden tilavuudet, saadaan koko seoksen lopullinen tilavuus.

Aineen »d» tilavuus on tunnettu (Ld) samoin kuin aineessa »c» olevien haihtuvien aineiden tilavuus $(Lc \cdot \frac{Ec}{100})$. Sen sijaan emme vielä tunne aineessa »b» olevan kuiva-aineen tilavuutta. Se on laskettava seuraavalla tavalla:

Aine »b» sisältää 100 sm³:ssä 0.99913 · 0.79425 · Vb % grammaa etanolia ja 0.99913 · Hb grammaa vettä. Jos me ajattelemmekin nämä sekoitetuiksi, saamme etanoli-vesiseoksen, jonka painoprosentti on:

$$Py \% = 100 \cdot \frac{0.99913 \cdot 0.79425 \cdot Vb \%}{0.99913 \cdot 0.79425 \cdot Vb \% + 0.99913 \cdot Hb}$$

Windisch'in taulukoista löydämme taasen painoprosenttia vastaavan ominaispainon (Dy). Jos seoksen paino (nimittäjä) jaetaan luvulla 0.99913 · Dy, saamme etanoli-vesiseoksen tilavuuden. Kun tämä ynnä kuiva-aineen tilavuus tekevät yhteensä 100 sm³, on kuiva-aineen tilavuus 100 litrassa ainetta »b»

$$100 - \frac{0.99913 \cdot 0.79425 \cdot Vb \% + 0.99913 \cdot Hb}{0.99913 \cdot Dy} \text{ litraa.}$$

Koko seoksen lopullinen tilavuus on näinollen:

$$Ls = \frac{0.99913 \cdot \frac{1}{100} [0.79425 (La \cdot Va \% + Lb \cdot Vb \% + Lc \cdot Vc \%)] + La \cdot Ha + Lb \cdot Hb + Lc \cdot Hc + Le \cdot 100}{0.99913 \cdot Dx} + \frac{Lb}{100} \left(100 - \frac{0.99913 \cdot 0.79425 \cdot Vb \% + 0.99913 \cdot Hb}{0.99913 \cdot Dy} \right) + Lc \cdot \frac{Ec}{100} + Ld \text{ litraa.}$$

Jos Ha, Hb ja Hc korvataan aikaisemmin mainituilla arvoillaan, saadaan:

$$L_s = \frac{La \cdot Da + Lb \cdot Db + Lc \cdot Dc - \frac{Lb \cdot Eb}{99.913} - \frac{Lc \cdot Ec \cdot D'c}{100} + Le}{D_x}$$

$$+ Lb - \frac{Lb \cdot Db - \frac{Lb \cdot Eb}{99.913}}{D_y} + \frac{Lc \cdot Ec}{100} + Ld.$$

$$\text{Kun } V_s \% = \frac{La \cdot Va \% + Lb \cdot Vb \% + Lc \cdot Vc \%}{L_s}$$

on koko seoksen lopullinen alkoholipitoisuus tilavuusprosentteissa siis:

$$V_s \% = \frac{La \cdot Va \% + Lb \cdot Vb \% + Lc \cdot Vc \%}{La \cdot Da + Lb \cdot Db + Lc \cdot Dc - \frac{Lb \cdot Eb}{99.913} - \frac{Lc \cdot Ec \cdot D'c}{100} + Le}$$

$$+ Lb - \frac{Lb \cdot Db - \frac{Lb \cdot Eb}{99.913}}{D_y} + \frac{Lc \cdot Ec}{100} + Ld$$

Aikaisemmin mainitut Px % ja Py % voidaan myöskin laskea siten, että 0.99913 · 0.79425. V % korvataan arvolla G, s. o. grammaa alkoholia 100 sm³:ssä (Windisch). Saamme silloin

$$P_x \% = \frac{La \cdot Ga + Lb \cdot Gb + Lc \cdot Gc}{\frac{1}{100} \left[La \cdot Ga + Lb \cdot Gb + Lc \cdot Gc + 0.99913 (La \cdot Ha + Lb \cdot Hb + Lc \cdot Hc + Le \cdot 100) \right]}$$

$$\text{ja } P_y \% = \frac{100 G_b}{G_b + 0.99913 \cdot H_b}$$

Jos H korvataan aikaisemmilla arvoillaan, saadaan:

$$P_x \% = \frac{La \cdot Ga + Lb \cdot Gb + Lc \cdot Gc}{0.99913 \left(La \cdot Da + Lb \cdot Db + Lc \cdot Dc - \frac{Lb \cdot Eb}{99.913} - \frac{Lc \cdot Ec \cdot D'c}{100} + Le \right)}$$

$$\text{ja } P_y \% = \frac{100 G_b}{99.913 \cdot D_b - E_b}$$

Windisch'in taulukoissa on »Gramm Alkohol in 100 cem» laskettu sillä edellytyksellä, että 1 sm³ vettä + 15° C lämpötilassa painaasi 0.999154 grammaa. Todellinen eli absoluuttinen paino on 0.999126 gr. Erotus on kuitenkin niin pieni, että sillä ei ole käytännöllistä merkitystä. Laskelmissani olen käyttänyt pyöristettyä lukua 0.99913.

III.

Edellisissä laskelmissa on edellytetty, että kaikki tilavuusmittaukset on tehty + 15° C lämpötilassa. Jos mittaukset on tehty muussa lämpötilassa (t), on litramäärä (L) edellisissä kaavoissa korvattava lämpötilassa t mitatulla litramäärällä (Lt), kerrottuna aineen ominaispainolla (Dt) lämpötilassa t verrattuna 15° veteen ja jaettuna aineen ominaispainolla (D) 15°:ssa verrattuna 15° veteen, t. s.

$$L = Lt \frac{D_t}{D}$$

Tulo L · D voidaan niinollen myöskin korvata tulolla Lt · Dt.

IV.

Jos osa lähtöaineista on punnittu, osa mitattu tilavuusmitoilla, on kaikki muutettava samoiksi yksiköiksi, siis joko kiloiksi tai litroiksi, seuraavien kaavojen avulla:

$$L = \frac{K}{0.99913 \cdot D} \text{ ja } K = 0.99913 \cdot L \cdot D$$

jossa L on aineen tilavuus 15°:ssa, K paino ja D aineen ominaispaino $\frac{15^\circ}{15^\circ}$.

Koska alkoholimittarin osottama väkevyys perustuu sen nesteen ominaispainoon, jossa se ui, voidaan tätä kojetta myöskin käyttää epäsuorasti ominaispainon määräystä varten. Meidän on vain haettava Windisch'in tai Fock'in (I) taulukoista mittarin osottama väkevyys sekä sitä vastaava ominaispaino. Viimeksimainittu on silloin nesteen ominaispaino mittaustilassa lämpötilassa verrattuna 15° veteen (Dt). Jos neste ei sisällä huomattavia määriä muita aineita kuin etanolia ja vettä, saadaan ominaispaino 15°:ssa verrattuna 15° veteen (D) Fock'in taulukon II avulla siten, että haetaan mittarin osottama näennäinen väkevyys mittaustilassa sekä sitä vastaava »todellinen» väkevyys. Soveltuvista taulukoista saamme viimeksimainittua väkevyyttä vastaavan ominaispainon, joka siis on nesteen ominaispaino 15°:ssa (D). Tämä edellyttää, että olemme käyttäneet n. k. ruotsalaista tilavuusalkoholimittaria (normaalilämpötila + 15° C), mutta sellaisen puutteessa voidaan käyttää myöskin Tralles-alkoholimittaria (normaalilämpötila + 15.56° C), sillä erotus on hyvin pieni. Painoalkoholimittaria varten on taasen käytettävä soveltuvia painoprosenttitaulukoja.

Undersökningar över talliumjodider.

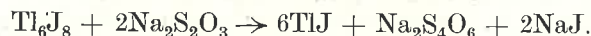
Av

Ragnar Lydén.

Som bekant bildar tallium föreningar, i vilka metallen kan uppträda antingen som en- eller trevärd (taljo- och talliföreningar). De förra utmärka sig genom en synnerlig beständighet medan föreningarna av talliserien lätt undergå såväl hydrolys som termisk sönderdelning. Den termiska sönderdelningen gör sig isynnerhet märkbar hos de enkla tallihalogeniderna, varemot de komplexföreningar, tallihalogeniderna bilda med alkalihalogenider, dock förete en viss beständighet. Det sagda gäller främst klorföreningarna, av vilka ett antal välkarakteriserade föreningar omnämns i litteraturen, t. ex. K_2TiCl_5 och K_3TiCl_6 ¹⁾. Dessa äro osönderdelbart lösliga i vatten och undergå ej ens vid vattenlösningens kokning någon som helst sönderdelning. Vid upphettning i torrt tillstånd äro förenämnda föreningar beständiga vid 200°.

Frågan beträffande talliums förhållande till jod har varit föremål för talrika undersökningar. Utom den enkla tallojodiden beskrivas föreningarna Tl_6J_8 och TlJ_3 ävensom de komplexa föreningarna av TlJ_3 med NH_4J , KJ , RbJ och CsJ , motsvarande den allmänna formeln $MeTlJ_4$.

Föreningen Tl_6J_8 ($5TlJ \cdot TlJ_3$) har framställts och undersökts av flera forskare (*Strecker*²⁾, *Jørgensen*³⁾, *Abegg* och (*Maitland*⁴⁾) och kan erhållas, då tallojodid behandlas med fri jod. Denna tallotallojodid, som bildar ett svart, i vatten olösligt pulver, förlorar lätt vid upphettning jod och övergår i tallojodid. Natriumtiosulfat reagerar därmed långsamt enligt formeln:



Enligt de undersökningar *Abegg* och *Maitland* anställt, rörande tallojodidens förhållande till jod har det visat sig, att tallojodiden är beständig i lösningar innehållande mindre än

$0.76 \cdot 10^{-5}$ Mol/ltr H_2O fri jod. Överstiger den fria jodens koncentration detta värde, adderas fri jod av tallojodid under bildning av Tl_6J_8 . Uppgår den fria jodens koncentration däremot till ett värde, som är högre än $3.3 \cdot 10^{-4}$ Mol/ltr. H_2O jod adderas jod till Tl_6J_8 , som härvid övergår till TlJ_3 .

Den enkla tallijodidens natur av elektrovalensförening torde dock kunna betvivlas, enär densamma undergår dekomposition med de flesta lösningsmedel för jod, så t. ex. vatten, alkohol, eter, tetraklormetan m. fl. Likaså utlöses jod därur medels kaliumjodidlösning. Av denna orsak kan föreningen TlJ_3 närmast betraktas som en lös additionsprodukt av tallojodid och jod. Därtill bör märkas, att TlJ_3 är en med alkalipolyjodiderna, $KJ \cdot J_2$ och $CsJ \cdot J_2$ isomorf förening, vilket sakförhållande ytterligare giver stöd åt denna åsikt.¹⁾

I motsats till förhållandet hos den enkla tallijodiden torde de föreningar, ammoniumjodid och alkalijodiderna bilda med tallijodid, kunna betraktas som verkliga kemiska föreningar, i vilka TlJ_3 -komponenten genom komplexbildning erhållit större stabilitet. Föreningen NH_4TlJ_4 beskrives av *Nickles*²⁾ som en i röda rombiska tavlor kristalliserande substans, vilken vid upphettning samt i beröring med vatten förlorar jod. Föreningarna $RbTlJ_4$ och $CsTlJ_4$, vilka framställts av *Pratt*³⁾ ur TlJ_3 och RbJ resp. CsJ i alkoholisk lösning beskrivas som djupröda kristalliserande föreningar, vilka långsamt sönderdelas av vatten under frigörande av jod. Dessa komplexföreningar äro sålunda oförändrat lösliga i alkohol, medan däremot vatten verkar sönderdelande på komplexen. Den vid komplexens sönderfall frigjorda tallijodidkomponenten spjälkes genom inverkan av vattnet och däri löst alkalijodid, varvid en svart fällning uppkommer.

Emedan vid de av *Abegg* och *Maitland* utförda försöken rörande jodering av tallojodid, $CCl_4 - J_2$ -lösning samt $CS_2 - J_2$ -lösning huvudsakligen kommit till användning och det är förutsätta, att lösningsmedlet och lösningskomponenterna spela en avgörande roll vid reaktionsförloppet, hava ett antal försök anställts, för att erhålla kännedom om tallojodidens övergång i högre jodföreningar i alkohollösning. Därjämte hava de reaktioner studerats, vilka förlöpa i vattenlösning då talliklorid och kaliumtalliklorid, K_3TiCl_6 behandlas med växlande mängder kaliumjodid. Vidare hava orienterande försök rörande de komplexa alkali-tallijodidföreningarnas sönderdelning i vattenlösning utförts.

Stud. frk. *Rigmor Gylling*, som utfört det experimentella arbetet för föreliggande undersökning, är jag stor tack skyldig.

¹⁾ *Meyer*, Z. anorg. Chem. 24, sid. 321 [1900].

²⁾ *Ann.* 135, s. 215 [1865].

³⁾ *Journ. prakt. Chem.* 6, sid. 32, [1873].

⁴⁾ Z. anorg. Chem. 49, s. 341 [1906].

¹⁾ *Wells och Penfield*: Z. anorg. Chem. 6, sid. 312 [1894].

²⁾ C. r. 58, sid. 537 [1864].

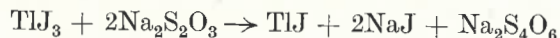
³⁾ Z. anorg. Chem. 9, sid. 19 [1895].

I. Behandling av tallojodid med jod i alkohollösning.

Försöken utfördes sålunda, att noga avvägda mängder tallojodid och jod i en med glaspropp försedd flaska övergöts med en bestämd volym alkohol, varefter reaktionen under ofta upprepad omskakning fick försiggå under en vecka. Försöken utfördes vid rumstemperatur, som varierade mellan 18° och 20°.

1) 3.3132 gr tallojodid och 2.5384 gr jod övergöts med 100 cm³ etylalkohol av 96 % halt. Blandningen behandlades på förenämnd sätt under en veckas tid, varefter den till färgen brunröda alkohollösningen med tillhjälp av en Jena-glasfilterdegel fränfilterades den i flaskan befintliga svarta fällningen.

För att bestämma lösningens halt av talliumjodid avpipetterades 20 cm³ därav i en tarerad vidhalsad glaskolv, som på vattenbad indunstades till torrhet, varefter kolven med indunstningsåterstod upphettades till 220° i torkskåp. Härvid erhöles 0.4898 gr tallojodid, varav lösningens totalvolym, (100 cm³) följaktligen innehöll 2.4490 gr. Emedan såväl tallojodid som föreningen Tl₆J₈ äro praktiskt taget olösliga i alkohol, bör det analytiskt erhållna värdet för tallojodid beräknas med avseende å tallijodid, vars viktsmängd i lösningen alltså utgjorde 4.3991 gr. Emedan lösningen ytterligare kunde antagas innehålla fri jod, utfördes en titrimetrisk bestämning. 10 cm³ av alkohollösningen försattes med 20 cm³ n/10 natriumtiosulfatlösning och utspäddes med vatten varefter överskottet Na₂S₂O₃ återtitrerades med 0.95 cm³ n/10 J₂-lösning. Av den förbrukade volymen tiosulfat, 19.05 cm³, beräknas i lösningen förefintlig TlJ₃ enligt likheten



motsvarar 15.03, cm³, medan den resterande volymen, 4.02 cm³ motsvarar 0.0510 gr fri jod. Lösningens totalhalt fri jod utgör således 0.510 gr, motsvarande en jodkoncentration av 0.201 · 10⁻¹ Mol/ltr C₂H₅OH jod.

Den medels glasfilterdegel kvantitativt tillvaratagna svarta fällningen torkades sålunda, att en luftström med tillhjälp av en vattenstrålpump genomsögs under ½ timmes tid varefter degeln jämte innehåll under ett dygn förvarades i exsiccator. Vid uppvägning befanns fällningens mängd uppgå till 0.9706 gr. För analys av fällningen avvägdes 0.1571 gr därav i en degel. Genom upphettning till 210°—220° överfördes den svarta föreningen i tallojodid, vars viktsmängd utgjorde 0.1396 gr. Härur beräknas att fällningens halt av jod och tallium motsvarar formeln TlJ_{1.328} d. v. s. Tl₃J₄.

2) 3.3132 gr tallojodid och 1.2692 gr jod i 100 cm³ 96 % alkohol behandlades på samma sätt som vid föregående försök. Även i detta fall bildades en svart bottenssubstans, som avfilterades i glasfilterdegel.

Av den avfilterade alkohollösningen indunstades 20 cm³, varefter avdunstningsåterstoden genom upphettning överfördes i tallojodid. Den erhållna mängden tallojodid utgjorde 0.2178 gr och utgjorde således totalkvantiteten av i lösning befintlig TlJ 1.0890 gr. Omräknas detta värde till TlJ₃, erhålles som resultat 1.9562 gr. Vid titrering förbrukade 10 cm³ av den alkoholiska lösningen 7.55 cm³ n/10 Na₂S₂O₃-lösning. För reduktion av TlJ₃ till TlJ beräknas åtgå 6.69 cm³ tiosulfatlösning, medan återstoden 0.86 cm³ motsvarar 0.0109 gr fri jod. Den i alkohollösningens totalvolym ingående kvantiteter fri jod utgjorde således 0.109 gr, vilket motsvarar en jodkoncentration av 0.429 · 10⁻² Mol/ltr C₂H₅OH jod.

Den torra bottenssubstansen, vars viktsmängd utgjorde 2.517 gr analyserades sålunda att 0.1592 gr därav upphettades till 210°—220°, varvid erhöles 0.141 gr tallojodid. Härur beräknas fällningens sammansättning motsvara formeln TlJ_{1.333} eller Tl₃J₄.

3) 3.3132 gr tallojodid och 0.6346 gr jod i 100 cm³ 96 % alkohol behandlades på samma sätt, som i de föregående fallen. Vid detta försök bildades emellertid ej en svart bottenssubstans, utan övergick fällningens ursprungligen gula färg i gulgrå, vilket tyder på, att fällningen innehöll oförändrad tallojodid, uppblandad med en jodrikare talliumförening. Fällningen avfilterades i en glasfilterdegel, varpå den alkoholiska lösningen analyserades på samma sätt, som vid de föregående försöken.

20 cm³ av alkohollösningen indunstades och indunstningsåterstoden överfördes genom upphettning i TlJ, varav erhöles 0.1292 gr. Alkohollösningens totalkvantitet TlJ utgjorde följaktligen 0.646 gr, som omräknat till TlJ₃ motsvarar 1.1604 gr. Vid titrering med n/10 Na₂S₂O₃-lösning motsvarade 10 cm³ av alkohollösningen 4.1 cm³ tiosulfat, varav TlJ₃ beräknas förbruka 3.96 cm³. Återstoden, 0.14 cm³ motsvarar 0.0018 gr fri jod, vars koncentration i alkohollösningen sålunda utgjorde 0.71 · 10⁻³ Mol/ltr C₂H₅OH jod.

Den torra fällningen, vars viktsmängd uppgick till 2,742 gr, överfördes genom upphettning i tallojodid, av vilken förening erhöles 2,6564 gr. Viktsförlusten utgjorde alltså 0.0856 gr jod, som motsvarar 0.756 gr Tl₃J₄. Bottenssubstansen utgjordes sannolikt av en blandning, vars komponenter, på grund av förestående kalkyl bestodo av 27.57 % Tl₃J₄ och 72.43 % oförändrad tallojodid.

4) 3.3132 gr tallojodid och 0.4232 gr jod i 100 cm³ 96 % alkohol behandlades på tidigare beskrivet sätt. Bottenssubstansen, som till färgen var gulgrå, avfilterades i glasfilterdegel.

Vid indunstning av 25 cm³ alkohollösning och indunstningsåterstodens upphettning erhöles 0.1132 gr tallojodid, vars totalmängd i lösningen således utgjorde 0.4528 gr. Nämda kvanti-

tet tallojodid motsvarar 0.8134 gr tallijodid. 20 cm³ av lösningen förbrukade vid titrering 5.65 cm³ n/10 natriumtiosulfat, varav 5.56 cm³ beräknas motsvara lösningens halt av TIJ₃, medan återstoden 0.09 cm³ motsvaras av 0.00114 gr fri jod. Den i lösningen befintliga fria jodens koncentration beräknas på grund av analysresultatet utgöra 0.225 · 10⁻³ Mol/ltr C₂H₅OH.

Den torra bottensubstansen, vars viktsmängd var 2.8924 gr, gav vid upphettning 2.8574 gr tallojodid och utgjorde alltså jodförlusten 0.045 gr. Denna kvantitet jod motsvarar 0.3974 gr TI₃J₄. Bottensubstansen innehöll synbarligen 13.74 % TI₃J₄ och 86.26 % oförändrad tallojodid.

I de ovanbeskrivna försöken voro utgångsämnen avvägda i följande molära mängder

- 1) TIJ : J₂
- 2) 2TIJ : J₂
- 3) 4TIJ : J₂
- 4) 6TIJ : J₂

I fallet 1) förelåg alltså möjlighet för tallojodidens fullständiga övergång till tallijodid, vilket dock ej inträffade, utan, jämte det att lösningen jämte tallijodid innehöll fri jod, bildades en bottensubstans med sammansättningen TI₃J₄ (TI₆J₈). Samma reaktionsprodukter erhöles vid försöket 2), varemot försöken 3) och 4), utom att lösningen innehöll tallijodid, ledde till bildning av en heterogen bottensubstans. Ur dessa sistnämnda försök framgår, att tallojodid ej fullständigt joderas till TI₆J₈ för att först då denna joderingsgrad uppnåtts, i närvaro av överskjutande jod över denna mellanprodukt övergå i TIJ₃, utan kan denna förening i alkohollösning, oberoende därav, att tallojodid förekommer som fast fas i det reagerande systemet.

Tabellarisk översikt av försöken rörande reaktionssystemet TIJ — J₂ — etylalkohol.

Försök N:o	Reaktionskomponenter		Reaktionsprodukter			
	TIJ	J ₂	TIJ ₃	TI ₆ J ₈	Oförändr. TIJ	Fri J ₂
1	3.3132 gr	2.5384 gr	4.3991 gr	0.9706 gr	— gr	0.5102 gr
2	3.3132 »	1.2692 »	1.9562 »	2.5170 »	— »	0.1090 »
3	3.3132 »	0.6346 »	1.1604 »	0.7560 »	1.9860 »	0.0180 »
4	3.3132 »	0.4232 »	0.8134 »	0.3974 »	2.4950 »	0.0057 »

II. Reaktionssystemet TI₃Cl — KJ — H₂O.

Då en vattenlösning av talliklorid försattes med kaliumjodid, uppkommer en svart, av högre talliumjodid bestående fällning, vars kvantitativa sammansättning är växlande och som icke

utgöres av den högsta möjliga joderingsprodukten TIJ₃, utan jodhalten understiger alltid denna formel. Vidare färgas lösningen brungul till brun, vilket beror därpå, att jod frigöres. Ytterligare innehåller lösningen tallium, som härvid synbarligen uppträder i form av komplex kaliumtallijodid, (KTIJ₄), vilken i närvaro av överskjutande jod ej undergår sönderdelning med vatten. Emedan de reagerande ämnenas inbördes proportioner självfallet utöva ett stort inflytande på reaktionsprodukternas art, hava försök anställts, för att erhålla kännedom om den vid reaktionen uppkommande fällningens sammansättning och dess beroende av den för utfällningen tillsatta kaliumjodidens molära kvantitet. Försöken utfördes så, att vattenlösningar av noggrant avvägda mängder TI₃Cl₃ och KJ sammanblandades, varefter den erhållna blandningen utspäddes till 100 cm³. Blandningen uppevarades två dygn under ofta upprepad omskakning, varefter densamma analyserades med avseende å reaktionsprodukterna.

1) 1.5539 gr talliklorid och 2.4903 gr kaliumjodid¹⁾ bragtes att reagera på ovannämnt sätt. Den vid reaktionen bildade, till färgen svarta fällningen avfilterades med glasfilterdegel och tvättades med mättad jod-vattenlösning. Destillerat vatten kunde icke användas för fällningens uttvättning, enär densamma verkar sönderdelande på den bildade fällningen sålunda, att jod extraheras därur.

För bestämning av lösningens talliumhalt indunstades 25 cm³ därav på vattenbad. Till avdunstningsåterstoden fogades efter upphettning till 200° kaliumjodidlösning, varefter den utfällda tallojodiden gravimetriskt bestämdes. Härvid erhöles 0.0258 gr TIJ. Ur detta analysresultat beräknas att lösningens totalvolym (100 cm³) innehöll 0.0640 gr tallium i form av trevärd TI-komplex. För bestämning av lösningens halt av fri jod avpipetterades 25 cm³ därav, varpå 10 cm n/10 natriumtiosulfatlösning tillsattes. Den överskjutande mängden tiosulfat återtitrerades med 8.1 cm³ n/10 jodlösning. Tiosulfatförbrukningen utgjorde följaktligen 1.9 cm³, varav i lösning befintlig talliförening för reduktion till tallosalt erfordrar 1.57 cm³, medan återstoden, 0.33 cm³ motsvarar 0.0042 gr fri jod. Lösningens totalhalt av fri jod utgjorde således 0.0168 gr, varur beräknas att jodens koncentration var 0.662 · 10⁻³ Mol/ltr H₂O.

Den erhållna fällningen, vars viktsmängd utgjorde 2.6638 gr analyserades sålunda, att densamma genom upphettning överfördes i tallojodid. Följande resultat erhöles:

- a) 0.1201 gr av fällningen gav vid upphettning 0.0701 gr TIJ.
- b) 0.4895 » » » » » » 0.2892 » »

¹⁾ Tallikloriden avvägdes ej direkt utan användes i form av lösning, vars TI₃Cl₃-halt genom noggrann analys blivit fastställd, medan kaliumjodiden avvägdes och löstes i vatten, varefter densamma fogades till tallikloridlösningen.

Ur a) beräknas fällningens sammansättning motsvara formeln $TlJ_{2.85}$ samt ur b) $TlJ_{2.81}$ eller i medeltal $TlJ_{2.83}$.

2) 1.5539 gr $TlCl_3$ och 3.3204 gr KJ sammanblandades i form av lösningar varpå vatten tillsattes, så att den erhållna volymen utgjorde 100 cm^3 . Efter två dygns förlopp, varunder den reagerande lösningen upprepade gånger omskakats, avfilterades den bildade, svartfärgade fällningen, som tvättades med vid rumstemperatur mättad jod-vattenlösning.

Den från fällningen avfilterade lösningen analyserades med avseende å talliumhalt, varvid 25 cm^3 av lösningen efter tillsats av kaliumjodid indunstades till torrhet. Den erhållna indunstningsåterstoden upphettades i torkskåp till 210° varefter vatten tillsattes och tallojodiden avfilterades samt uppvägdes. Viktmängden TlJ var 0.1048 gr och utgjorde således lösningens totalkvantitet tallium 0.2586 gr. För att bestämma lösningens halt av fri jod, försattes 25 cm^3 av densamma med 20 cm^3 n/10 natriumtiosulfatlösning. Överskottet tiosulfat återtitrerades med 11.0 cm^3 n/10 jodlösning. Av tiosulfatåtgången, 9.0 cm^3 , beräknas 6.33 cm^3 förbrukas för talliföreningens reduktion till tallosalt, medan återstoden 2.67 cm^3 motsvarar 0.0339 gr fri jod. Denna jodkvantitet motsvarar en koncentration av 0.534 · 10⁻² Mol/ltr H_2O fri jod i lösningen.

Den avfilterade fällningen vars vikt utgjorde 2.0610 gr analyserades på samma sätt som i föregående fall. Vid fällningens överföring i tallojodid genom upphettning, erhöles nedanförda resultat:

- a) 0.1982 gr av fällningen gav 0.1224 gr tallojodid.
b) 0.2514 » » » 0.1558 » » »

Ur a) beräknas fällningens sammansättning motsvara formeln $TlJ_{2.62}$ och ur b) $TlJ_{2.60}$.

3) 1.5539 gr talliklorid och 4.1505 gr kaliumjodid bragtes till reaktion på tidigare anført sätt. Den vid reaktionen uppkomna fällningen avfilterades i glasfilterdegel och tvättades med jod-vattenlösning.

För bestämning av i lösning befintligt tallium indunstades 25 cm^3 av det vid fällningens frånfiltrering erhållna filtratet, varpå avdunstningsåterstoden upphettades till 200° i torkskåp. Ur avdunstningsåterstoden erhöles 0.2286 gr tallojodid, varur beräknas, att lösningens totala talliumhalt uppgick till 0.5641 gr. För att erhålla kännedom om lösningens halt av fri jod, försattes 25 cm^3 därav med 40 cm^3 n/10 natriumtiosulfatlösning. Överskottet natriumtiosulfat återtitrerades med 20.05 cm^3 n/10 jodlösning. Av tiosulfatåtgången, 19.95 cm^3 , beräknas lösningens halt av talliförening för reduktion till talloförening förbruka 13.81 cm^3 . Återstoden, 6.14 cm^3 motsvarar 0.0779 gr fri jod och utgjorde således den fria jodens koncentration i lösningen 0.123 · 10⁻¹ Mol/ltr H_2O .

Av fällningen, vars mängd utgjorde 1.0156 gr upphettades 0.1278 gr till 200°, varvid erhöles 0.0970 gr tallojodid. Ur detta resultat beräknas fällningens sammansättning motsvara formeln $TlJ_{1.82}$.

4) 1.5539 gr talliklorid och 4.9806 gr kaliumjodid bragtes att reagera i 100 cm^3 lösning på samma sätt som vid föregående försök. Den bildade fällningen avfilterades i glasfilterdegel och tvättades med jod-vattenlösning.

Ur 25 cm^3 av lösningen erhöles på tidigare anført sätt vid gravimetrisk analys 0.2868 gr tallojodid, varur beräknas att lösningens totala kvantitet tallium utgjorde 0.7077 gr. För bestämning av i lösningen förefintlig fri jod, avpipetterades 25 cm^3 av densamma, vilken volym försattes med 25 cm^3 n/10 natriumtiosulfatlösning. Överskottet tiosulfat återtitrerades med 0.15 cm^3 n/10 jodlösning. Av tiosulfatåtgången, 24.85 cm^3 beräknas 17.32 cm^3 förbrukas av i lösningen ingående talliförening. Återstoden 7.53 cm^3 motsvarar 0.0956 gr fri jod. Lösningens koncentration med avseende å fri jod utgjorde följaktligen 0.15 · 10⁻¹ Mol/ltr H_2O .

Fällningen, vars mängd utgjorde 0.6049 gr, analyserades på tidigare anført sätt, genom överföring till tallojodid genom upphettning till 200°. Härvid erhöles ur 0.2652 gr fällning 0.2376 gr tallojodid. Ur detta resultat beräknas, att fällningens sammansättning motsvarar formeln $TlJ_{1.303}$, eller med heltaliga indexvärden i det närmaste Tl_3J_4 .

Vid anställandet av ovanrelaterade försök användes reaktionskomponenterna i följande molära mängder

- 1) $TlCl_3$: 3KJ
2) $TlCl_3$: 4KJ
3) $TlCl_3$: 5KJ
4) $TlCl_3$: 6KJ

För varje försök användes samma kvantitet talliklorid, varmot KJ-mängden varierade medan åter de reagerande lösningarnas sammanlagda volym utgjorde 100 cm^3 . Kaliumjodidens kvantitet är sålunda den faktor, som åstadkommer variationerna hos den vid reaktionen bildade fällningens sammansättning. I nedanstående tabell anføres för jämförelse de analytiska resultat som erhöles vid de särskilda försöken:

Försök N:o	Reaktionskomponenter		Reaktionsprodukter				
	$TlCl_3$	KJ	Lösningen $TlIII$	Fri J_2	Totalmängd Tl -mängd	Fällningen J -mängd	
1	1.5539 gr	2.4903 gr	0.0640 gr	0.0168 gr	2.6638 gr	0.9661 gr	1.6977 gr
2	1.5539 »	3.3204 »	0.2586 »	0.1356 »	2.0610 »	0.7864 »	1.2746 »
3	1.5539 »	4.1505 »	0.5641 »	0.3116 »	1.0156 »	0.4769 »	0.5387 »
4	1.5539 »	4.9806 »	0.7077 »	0.3824 »	0.6049 »	0.3343 »	0.2706 »

Ur tabellen framgår att en ökad koncentration av kaliumjodiden åtföljes av en ökad koncentration av tallium i lösningen, vilket synbarligen beror därpå att tallijodiden bildar komplex kaliumtallijodid, som i närvaro av fri jod ej dekomponeras av vatten. Likaså ökar KJ-koncentrationen den fria joden i lösningen, medan den vid reaktionen bildade fällningens mängd är mindre vid högre KJ-koncentration. Ytterligare inträffar med ökad KJ-koncentration en förändring med avseende å fällningens kvantitativa sammansättning, i det att fällningens jodhalt i förhållande till tallium avsevärt minskas. Vid försök 4 motsvarar bottenssubstansens sammansättning i det närmaste formeln Tl_3J_4 . Analysresultatet har dock givit ett något lägre värde för jod än denna formel förutsätter. De jodrikare bottenssubstanser, som erhållits vid försöken 1, 2 och 3 kunna närmast tänkas vara blandningar av de båda föreningarna TlJ_3 och Tl_3J_4 . Under antagande att detta förmodande är riktigt, beräknas bottenssubstanserna hava följande sammansättning:

- | | | | | | | | | |
|----|---------|-----------|-------|---------|-----------|-----------|-------|--------|
| 1) | TlJ_3 | 2,4838 gr | eller | 93.2 %; | Tl_3J_4 | 0,1800 gr | eller | 6.8 % |
| 2) | » | 1,7248 » | » | 83.7 »; | » | 0,3362 » | » | 16.3 » |
| 3) | » | 0,3983 » | » | 39.2 »; | » | 0,6173 » | » | 60.8 » |

III. Reaktionssystemet K_3TlCl_6 —KJ— H_2O .

För försöken användes ett analysrent preparat, som framställdes genom behandling av talloklorid med kaliumklorat (i molförhållande 1 : 3) och koncentrerad klorvätesyra i överskott. Lösningen indunstades på vattenbad och avdunstningsåterstoden, som utgjordes av K_3TlCl_6 med delvis kvarbliven kristallvattenhalt, upphettades till 150° , varvid erhöles vattenfri kaliumtalliklorid. De försök, som anställdes för undersökning av den, mellan lösningar av kaliumtalliklorid och kaliumjodid förlöpande reaktionen, utfördes på samma sätt som i försöksserien II.

1) 2.6723 gr kaliumtalliklorid och 2.4903 gr kaliumjodid sammanfördes lösta i vatten, så att den erhållna lösningens totalvolym utgjorde 100 cm^3 . Denna uppbevarades två dygn under ofta upprepad omskakning, varefter den vid reaktionen bildade bottenssubstansen avfilterades med glasfilterdegel och tvättades med en vid rumtemperatur mättad vattenlösning av jod.

Lösningens halt av tallium bestämdes sålunda, att 25 cm^3 därav försattes med KJ-lösning och indunstades till torrhet, varefter indunstningsåterstoden upphettades i torkskåp till 210° . Vid gravimetrisk analys erhöles därur 0.017 gr tallojodid. Lösningens totalkvantitet tallium beräknas med stöd av an-

förda analysresultat utgöra 0.042 gr. Lösningens halt av fri jod bestämdes genom titrering med $Na_2S_2O_3$ -lösning sålunda, att 25 cm^3 av densamma försattes med 10 cm^3 n/10 natriumtiosulfatlösning, varpå överskottet $Na_2S_2O_3$ återtitrerades med 8.4 cm^3 n/10 jodlösning. Av tiosulfatåtgången, 1.6 cm^3 beräknas lösningens halt av talliförening förbruka 1.03 cm^3 . Återstoden 0.57 cm^3 motsvarar 0.0072 gr fri jod, vars koncentration i lösningen sålunda utgjorde $0.113 \cdot 10^{-2}$ Mol/ltr.

Den vid reaktionen bildade, i exsiccator torkade, till färgen svarta fällningen, vars viktmängd utgjorde 2.6711 gr, analyserades så, att en avvägd kvantitet av densamma genom upphettning till $c:a 200^\circ$ överfördes till tallojodid. Härvid gav 0.1064 gr avfällningen 0.0629 gr tallojodid, vilket motsvarar en sammansättning, som kan återgivas med formeln $TlJ_{2.81}$.

2) 2.6723 gr kaliumtalliklorid och 3.3204 gr kaliumjodid bragtes att reagera i vattenlösning, vars totalvolym var 100 cm^3 . Efter två dygns uppbevaring och ofta upprepad omskakning avfilterades bottenssubstansen, som tvättades med mättad jod-vattenlösning.

Lösningens talliumhalt bestämdes gravimetriskt på samma sätt som tidigare anförts, varvid ur 20 cm^3 av lösningen erhöles 0.0835 gr tallojodid. Ur detta analysresultat beräknas att lösningens totalmängd tallium uppgick till 0.2576 gr.

För bestämning av lösningens halt av fri jod försattes 20 cm^3 därav med 10 cm^3 n/10 natriumtiosulfatlösning. Överskottet tiosulfat återtitrerades med 2.35 cm^3 n/10 jodlösning. Av tiosulfatåtgången, 7.65 cm^3 , beräknas lösningens halt av talliförening förbruka 5.04 cm^3 . Återstoden 2.61 cm^3 motsvarar 0.0331 gr fri jod, vars koncentration i lösningen således utgjorde $0.652 \cdot 10^{-2}$ Mol/ltr.

0.173 gr av bottenssubstansen, vars totalmängd utgjorde 2.0396 gr, gav vid upphettning 0.1065 gr tallojodid, varur beräknas att dess sammansättning motsvarar formeln $TlJ_{2.63}$.

3) 2.6723 gr kaliumtalliklorid och 4.1505 gr kaliumjodid sammanfördes lösta i vatten, så att den erhållna lösningens totalvolym utgjorde 100 cm^3 . Efter det lösningen under ofta upprepad omskakning förvarats i två dygn, avfilterades lösningen från bottenssubstansen, vilken tvättades med jod-vattenlösning.

Ur 20 cm^3 av lösningen bestämdes tallium gravimetriskt, varvid erhöles 0.182 gr tallojodid. Denna kvantitet motsvarar en totalmängd av 0.5614 gr tallium i lösningen.

För bestämning av fri jod i lösningen försattes 20 cm^3 därav med 20 cm^3 n/10 natriumtiosulfatlösning. Överskottet tiosulfat återtitrerades med 4 cm^3 n/10 jodlösning. Av den förbrukade volymen tiosulfatlösning, 16.0 cm^3 , beräknas den i lösning förefintliga kvantiteten tallium för reduktion till tallo-

förening motsvara 11.0 cm³. Återstoden, 5.0 cm³ motsvarar 0.0635 gr fri jod, vars koncentration i lösningen följaktligen utgjorde 0.125 · 10⁻¹ Mol/ltr.

Bottensubstansen, vars viktsmängd utgjorde 0.9985 gr, analyserades på samma sätt som i föregående fall. 0.1138 gr av densamma gav vid upphettning 0.086 gr tallojodid, varur beräknas, att dess sammansättning motsvaras av formeln $TlJ_{1.34}$.

4) 2.6723 gr kaliumtalliklorid och 4.9806 gr kaliumjodid sammanblandades i form av vattenlösningar, så att den erhållna volymen utgjorde 100 cm³. Efter tvänne dygns uppreparing och ofta upprepad omskakning avfilterades lösningen från bottensubstansen, som tvättades med jod-vattenlösning.

Vid gravimetrisk analys av lösningens talliumhalt erhöles ur 10 cm³ av densamma 0.112 gr tallojodid. Härur beräknas att lösningens totala talliumhalt uppgick till 0.691 gr. För bestämning av fri jod försattes 20 cm³ av lösningen med 20 cm³ n/10 natriumtiosulfatlösning. Överskottet tiosulfat återtitrerades med 0.95 cm³ n/10 jodlösning och utgjorde tiosulfatåtgången följaktligen 19.05 cm³, varav 13.52 cm³ beräknas motsvara lösningens halt av talliförening. Återstoden, 5.53 cm³ motsvarar 0.0702 gr fri jod, vars koncentration i lösningen således utgjorde 0.138 · 10⁻¹ Mol/ltr.

Vid upphettning av 0.1404 gr av fällningen, vars viktsmängd utgjorde 0.6306 gr, erhöles 0.126 gr tallojodid, varur beräknas, att fällningens sammansättning motsvarar formeln $TlJ_{1.30}$, vilken med heltaliga indexvärden kommer rätt nära formeln Tl_3J_4 .

I ovanstående försöksserie användes reaktionskomponenterna i kvantiteter, som motsvara följande molära förhållande:

- 1) $1K_3TlCl_6 : 3KJ$
- 2) $1K_3TlCl_6 : 4KJ$
- 3) $1K_3TlCl_6 : 5KJ$
- 4) $1K_3TlCl_6 : 6KJ$

Mot samma kvantitet kaliumtallijodid avvägdes för de särskilda försöken den mängd kaliumjodid, som motsvarar ovananförda molförhållanden, och äro således olikheterna i reaktionsförloppet beroende av den tillsatta KJ-koncentrationen, isynnerhet då de reagerande ämnena löstes till samma volym, nämligen 100 cm³. Försöksseriens analysresultat äro sammanförda i nedanstående tabell:

Försök N:o	Reaktionskomponenter		Reaktionsprodukter				
	K_3TlCl_6	KJ	Lösningen TIII	Fri J ₂	Totalmängd Tl	Fällningen Tl-mängd	J-mängd
1	2.6723 gr	2.4903 gr	0.0420 gr	0.0288 gr	2.6711 gr	0.9732 gr	1.6979 gr
2	2.6723 »	3.3204 »	0.2576 »	0.1655 »	2.0396 »	0.7746 »	1.2650 »
3	2.6723 »	4.1505 »	0.5614 »	0.3175 »	0.9985 »	0.4660 »	0.5325 »
4	2.6723 »	4.9806 »	0.6910 »	0.3510 »	0.6306 »	0.3489 »	0.2817 »

Vid jämförelse av ovanstående översikt med den tabell, som uppgjorts för analysresultaten av försöksserie II, iakttagas en genomgående parallellism. Med ökad KJ-koncentration tilltager även i försöksserien III den i lösning befintliga mängden tallium, medan bottensubstansens kvantitet avtager. Samtidigt iakttagas, att bottensubstansens sammansättning med avseende å dess halt av tallium och jod undergår förändring, så att en ökad koncentration av kaliumjodid giver upphov åt en jodfattigare bottensubstans. Den fria jodens koncentration i lösningen ökas med ökad KJ-koncentration och synes stå i ett visst förhållande till lösningens talliumhalt, vilket även kan iakttagas i försöksserie II. Denna koncentrationsökning för den fria joden är dock ej direkt proportionell mot Tl-koncentrationen, i det att jodens koncentration företer en långsammare ökning än koncentrationen för tallium. Beträffande de jodrika bottensubstanser som bildas vid försöken 1), 2) och 3), kunna dessa sannolikast anses vara blandningar av TlJ_3 och Tl_3J_4 , medan fällningen, som erhöles vid försöket 4) innehåller en jodkvantitet som något understiger det värde formeln Tl_3J_4 förutsätter. Såsom ur ett senare beskrivet försök framgår, undergår en tallium-jodförening med atomförhållandet $Tl : J = 1 : 1.30$ dekomposition vid inverkan av kaliumjodidlösning, så att en jodfattigare bottensubstans uppkommer, medan en del Tl utlöses, varvid densamma med kaliumjodid sannolikt bildar komplex $KTIJ_4$: Det kan följaktligen förutsättas, att en större KJ-koncentration kan åstadkomma en bottensubstans med ännu mindre jodhalt än de fällningar äga, som erhöles vid försöken 4) i serierna II och III.

Beräknas sammansättningen för de jodrikare bottensubstanserna, som erhöles vid försöken 1), 2) och 3) i ovanbeskrivna försöksserie III, under antagande att fällningarna utgjorde blandningar av TlJ_3 och Tl_3J_4 , erhöles nedanstående värden:

- 1) TlJ_3 2.468 gr eller 92.4 %; Tl_3J_4 0.2031 gr eller 7.6 %
- 2) » 1.7253 » » 84.6 »; » 0.3143 » » 15.4 »
- 3) » 0.4058 » » 40.6 »; » 0.5927 » » 59.4 »

IV. Alkalitallijodiders dekomposition i vattenlösning.

Som tidigare framhållits, hava alkalitallijodider med sammansättningen $Me^I Tl J_4$ framställt av *Nicklès* och *Pratt*. Ifrågasvarande föreningar bildas enligt *Pratt* ur TlJ_3 och alkalijodid i alkohollösning. Denna framställningsmetod har dock vid föreliggande undersökning icke använts utan har den förändrats så, att noga avvägda kvantiteter alkalijodid, tallojodid och jod i molförhållandet $Me^I J : TlJ : J_2$ omskakats med alkohol i en

med glaspropp försedd flaska. Reaktionskomponenterna lösa sig därvid helt och hållet under bildning av en rödorangefärgad lösning.

Vid alkoholens avdunstning vid rumstemperatur visade det sig emellertid att såväl kalium- som speciellt natriumföreningen genom inverkan av luftfuktighet undergingo sönderdelning i det att den under nämnda förhållanden utkristalliserade produkten mörkfärgades. Na-föreningen var dessutom i betydande grad hygroskopisk och densamma kunde överhuvudtaget ej bringas till kristallisation. Rubidium- och cäsiumföreningarna erhöles däremot i ren kristalliserad form och luftens fuktighet utövade ej något märkbart inflytande på dessa föreningar. För att emellertid kunna undersöka alkalitallijodidernas, genom vattnets inverkan försiggående sönderdelning under liknande betingelser, utfördes försöken så, att ekvimolekylära mängder av föreningarna, lösta i samma volym alkohol, med vatten utspäddes till lika volymer.

1. Natriumtallijodid, $NaTlJ_4$.

För försöket avvägdes 0.3921 gr fimpulveriserad tallojodid, 0.1775 gr natriumjodid och 0.3004 gr jod¹⁾, som jämte 3 cm³ 96 % alkohol insmältes i glasrör. Det tillsmälta glasröret uppvärmdes i vattenbad till 70°—80°, varefter detsamma omskakades och avkyldes till rumstemperatur. Efter dessa operationer hade utgångsämnen fullständigt lösts i alkoholen och bildat en rödorangefärgad lösning. Rörets innehåll utspolades med vatten kvantitativt i en mätflaska och utspäddes till 100 cm³ volym. Lösningen lämnades att stå i två dygn under ofta upprepad omskakning. Därpå avfiltrerades den till färgen svarta bottensubstansen i glasfilterdegel och tvättades med vid rumstemperatur mättad jod-vattenlösning.

Ur den avfiltrerade gulbruna lösningen bestämdes tallium gravimetriskt, varvid ur 40 cm³ lösning erhöles 0.0554 gr tallojodid. Lösningens totalkvantitet tallium beräknas på grund av detta analysresultat utgöra 0.0854 gr. För bestämning av fri jod i lösningen försattes 20 cm³ därav med 10 cm³ n/10 natriumtiosulfatlösning. Överskottet tiosulfat återtitrerades med 6.95 cm³ n/10 jodlösning. Av tiosulfatåtgången, 3.05 cm³ beräknas lösningens halt av talliföreningar för reduktion till tallosalt förbruka 1.67 cm³. Återstoden, 1.38 cm³ tiosulfat motsvarar 0.0175 gr fri jod, vars koncentration i lösningen således utgjorde $0.345 \cdot 10^{-2}$ Mol/ltr.

¹⁾ Nämnda kvantiteter utgångsämnen bilda den mängd natriumtallijodid, som är ekvivalent med 1.0 gr cäsiumtallijodid. De följande försöken äro utförda med motsvarande kvantiteter av reaktionskomponenterna.

Den i glasfilterdegel avfiltrerade bottensubstansen, vars viktmängd utgjorde 0.3611 gr, analyserades på tidigare angivet sätt genom att medels upphettning till 200°—210° överförs i tallojodid. Härvid gav 0.1625 gr av bottensubstansen 0.1114 gr tallojodid. Ur detta resultat beräknas att bottensubstansens sammansättning motsvarar formeln $TlJ_{2.2}$.

2. Kaliumtallijodid, $KTlJ_4$.

0.3921 gr tallojodid, 0.1965 gr kaliumjodid och 0.3004 gr jod jämte 3 cm³ alkohol behandlades på samma sätt som i föregående fall och den i alkoholen lösta kaliumtallijodiden försattes med vatten så att lösningens totalvolym utgjorde 100 cm³. Efter två dygns uppbevaring, under ofta upprepad omskakning, avfiltrerades bottensubstansen medels glasfilterdegel, varpå den i degeln befintliga fällningen tvättades med vid rumstemperatur mättad jod-vattenlösning.

Den avfiltrerade lösningens talliumhalt bestämdes gravimetriskt, varvid ur 50 cm³ lösning erhöles 0.0706 gr tallojodid. Med stöd av detta resultat beräknas lösningens totala talliumhalt utgöra 0.0871 gr. För bestämning av fri jod försattes 20 cm³ av lösningen med 10 cm³ n/10 natriumtiosulfatlösning. Överskottet tiosulfat återtitrerades med 7.05 cm³ n/10 jodlösning. Tiosulfatförbrukningen utgjorde alltså 2.95 cm³, varav 1.68 cm³ beräknas åtgå för reduktion av i lösningen förefintlig talliförening till tallosalt. Överskottet tiosulfat, 1.27 cm³ motsvarar 0.0161 gr fri jod vars koncentration i lösningen utgjorde $0.317 \cdot 10^{-2}$ Mol/ltr.

Av fällningen, vars totalkvantitet utgjorde 0.3694 gr, upphettades 0.1762 gr till 200°—210°, varvid erhöles 0.118 gr tallojodid. Ur dessa värden beräknas, att bottensubstansens sammansättning motsvarar formeln $TlJ_{2.29}$.

3. Rubidiumtallijodid, $RbTlJ_4$.

0.3921 gr tallojodid, 0.2515 gr rubidiumjodid och 0.3004 gr jod behandlades på förenämnt sätt i 3 cm³ alkohol. Alkohol-lösningen, innehållande rubidiumtallijodid utspäddes med vatten så att totalvolymen utgjorde 100 cm³. Den på detta sätt erhållna lösningen förvarades under ofta upprepad omskakning två dygn, varefter den bildade bottensubstansen avfiltrerades i glasfilterdegel och tvättades med jod-vattenlösning.

Vid gravimetrisk bestämning av tallium ur den avfiltrerade lösningen erhöles ur 50 cm³ av densamma 0.0642 gr tallojodid. Beräknas med stöd av detta analytiska resultat lösningens totala talliumhalt erhålles värdet 0.0792 gr Tl. För bestämning av fri jod försattes 20 cm³ av lösningen med 10 cm³ n/10 nat-

riumtiosulfatlösning, varpå överskottet tiosulfat återtitrerades med 7.15 cm³ n/10 jodlösning. Av tiosulfatförbrukningen beräknas för reduktion av talliförening till tallosalt åtgå 1.55 cm³ medan återstoden 1.3 cm³ motsvarar 0.0165 gr fri jod. Den fria jodens koncentration i lösningen utgjorde följaktligen 0.325 · 10⁻² Mol/ltr.

Bottensubstansen, vars mängd uppgick till 0.3693 gr, analyserades på samma sätt som i de tidigare beskrivna försöken. Vid upphettning av 0.135 gr därav till 200—210° erhöles 0.0932 gr tallojodid. Med stöd härav beräknas bottensubstansens sammansättning motsvara formeln $TlJ_{2.16}$.

4. Cäsiumtallijodid, $CsTlJ_4$.

0.3921 gr tallojodid, 0.3075 gr cäsiumjodid och 0.3004 gr jod i 3 cm³ alkohol behandlades på tidigare beskrivet sätt och den i alkohollösning befintliga cäsiumtallijodiden utspäddes med vatten till 100 cm³. Efter två dygns uppbevaring under ofta upprepade omskakning avfilterades i glasfilterdegel den bildade bottensubstansen, som tvättades med jod-vattenlösning.

50 cm³ av den från bottensubstans avfilterade lösningen gav vid gravimetrisk analys 0.0716 gr tallojodid, varur beräknas att lösningens totalmängd tallium uppgick till 0.0883 gr. Lösningens halt av fri jod bestämdes på samma sätt, som vid de ovanbeskrivna försöken. 20 cm³ av lösningen försattes med 10 cm³ n/10 natriumtiosulfatlösning, varefter överskottet tiosulfat återtitrerades med 7.1 cm³ n/10 jodlösning. Den förbrukade volymen tiosulfat utgjorde alltså 2.9 cm³, varav 1.73 cm³ beräknas åtgå för reduktion av tallisalt till tallosalt. Återstoden, 1.17 cm³ motsvarar 0.0148 gr fri jod, vars koncentration i lösningen sålunda utgjorde 0.291 · 10⁻² Mol/ltr.

Bottensubstansen, vars vikt utgjorde 0.3606 gr, analyserades på samma sätt som i de tidigare relaterade fallen. Vid upphettning av 0.1862 gr substans erhöles 0.124 gr tallojodid. Härur beräknas att bottensubstansens sammansättning motsvarar formeln $TlJ_{2.31}$.

Ur ovanbeskrivna orienterande försöksserie rörande alkali-tallijodidernas sönderdelning i vatten framgår, att sönderdelningen av nämnda föreningar är partiell, i det att en del tallium, av allt att döma såsom oförändrad alkalitallijodid, kvarbliver i lösning. Genom den partiellt skeende dekompositionen frigöres nämligen jod, vars närvaro i lösningen stabiliserar den komplexa föreningen. Några mera betydande differenser beträffande de olika alkalimetallernas inflytande på sönderdelningens omfattning framgår knappast ur denna försöksserie. Bottensubstansens sammansättning företer ju en viss variation vad jodhalten beträffar och den jodfattigaste bottensubstansen har egendomligt nog erhållits ur rubidiumtallijodid, medan

den jodrikaste bildats ur cäsiumtallijodid. Försöksresultaten framgå tydligast ur nedanstående tabell:

Använd mängd ut- gångsma- terial i gram:	L ö s n i n g				F ä l l n i n g			
	I MeTlJ ₄ gr	MeTlJ ₄ kvar i lösn. % av ur- sprungl. mängd	Fri jod i lösn.	Molförhål- lande I MeTlJ ₄ :J ₂	Total- mängd	Tl-mängd	J-mängd	
NaTlJ ₄ 0.870	0.3073 gr	35.3 %	0.0875 gr	1 : 0.82	0.3611 gr	0.1526 gr	0.2085 gr	
KTlJ ₄ 0.889	0.3201 »	36.0 %	0.0805 »	1 : 0.74	0.3694 »	0.1525 »	0.2169 »	
RbTlJ ₄ 0.944	0.3091 »	32.7 %	0.0825 »	1 : 0.84	0.3693 »	0.1577 »	0.2116 »	
CsTlJ ₄ 1.000	0.3652 »	36.5 %	0.0740 »	1 : 0.67	0.3606 »	0.1481 »	0.2125 »	

V. Tallojodidens förhållande till jod-vattenlösning.

För att erhålla kännedom om tallojodidens förhållande till jod i vattenlösning, anställdes några försök, vid vilka jod i närvaro av vatten sammanbragtes med tallojodid.

1) 1.00 gr tallojodid och 0.1277 gr jod (molförhållande 6 TlJ : J₂) övergöts i en med glaspropp försedd flaska med 100 cm³ vatten och därjämte infördes i flaskan glaspärlor för att vid omskakning ernå en möjligast fin fördelning av tallojodiden. Blandningen förvarades i två veckor, varunder den ofta omskakades. Efter denna tid iaktogs att jodkristallerna försvunnit och den i vattnet befintliga bottensubstansen utgjordes av ett svart, finfördelat pulver. Bottensubstansen avfilterades i glasfilterdegel och befanns väga 1,1119 gr. Vattenlösningen, som var knappast märkbart ljusgul, gav svag jodreaktion med stärkelse.

För analys av bottensubstansen avvägdes 0.3026 gr därav, som vid upphettning till 200°—210° gav 0.2692 gr tallojodid. Härur beräknas att bottensubstansens sammansättning motsvarar formeln $TlJ_{1.323}$, eller i det närmaste Tl_3J_4 .

2) 0.9195 gr tallojodid övergöts med 1 ltr jod-vattenlösning vars normalitet utgjorde 0.000917 (0.1164 gr jod per liter) och blandningen förvarades två veckor under ofta upprepade omskakning. Den ursprungliga, av tallojodid bestående bottensubstansen antog småningom en mörkare färg, för att slutligen bliva svartgrå, medan den för försöket använda jodlösningens färg avtog i styrka. Vid fällningens avfiltrering i glasfilterdegel erhöles 0.9532 gr därav.

500 cm³ av den svagt guldfärgade lösningen försattes med stärkelseklister och den härvid blåfärgade lösningen avfärgades av 3.5 cm³ n/100 natriumtiosulfatlösning. Jodlösningens normalitet hade alltså under försökets förlopp minskats till 0.00007. Vid indunstning av 50 cm³ av lösningen till torrhet och efter avdunstningsåterstodens upphettning till 200° erhöles 0.0028 gr

tallojodid. Detta motsvarar den kvantitet tallojodid, som vid rumstemperatur är löslig i vatten (0.006 : 100).

Vid upphettning av 0.2902 gr bottensubstans till 200° erhöles 0.2578 gr tallojodid, ur vilket resultat bottensubstansens sammansättning beräknas motsvara formeln $TlJ_{1.329}$ eller med heltaliga indexvärden Tl_3J_4 .

3) 0.568 gr tallojodid sammanfördes med 1 ltr jod-vattenlösning, vars normalitet var 0.000571 (0.0725 gr/ltr jod). Blandningen förvarades två veckor under ofta upprepad omskakning, varvid i densamma hos de reagerande komponenterna iaktogs samma förändringar, som i föregående fall. Den i glasfilterdegel avfilterade bottensubstansen vägde 0.5592 gr.

500 cm³ av den svagt gulfärgade jodlösningen försattes med stärkelseklister, varpå blåfärgningen bragtes att försvinna genom tillsats av 3.6 cm³ n/100 natriumtiosulfatlösning. Jodlösningens normalitet hade alltså nedgått till 0.000072. Ur 50 cm³ lösning erhöles vid indunstning till torrhet och indunstningsåterstodens upphettning till 200° 0.0016 gr tallojodid.

Vid upphettning av 0.2326 gr bottensubstans erhöles 0.207 gr tallojodid, varur bottensubstansens sammansättning beräknas motsvara formeln $TlJ_{1.32}$ eller med heltaliga indexvärden i det närmaste Tl_3J_4 .

De ovan beskrivna försöken ådagalägga, att tallojodid även ur starkt utspädda jodlösningar adderar jod under bildning av en högre jodförening, vars sammansättning i det närmaste motsvarar formeln Tl_3J_4 .

VI. Högre talliumjodiders dekomposition med vatten och kaliumjodidlösning.

1) 1.0312 gr av den bottensubstans som erhållits vid försök I serie II, och vars sammansättning motsvarade formeln $TlJ_{2.83}$, övergöts med 1 ltr vatten och förvarades på detta sätt under ofta upprepad omskakning fyra dygn. Därpå avfilterades bottensubstansen, varav erhöles 0.8034 gr.

Ur den gulfärgade lösningen bestämdes tallium gravimetriskt och erhöles härvid ur 100 cm³ 0.0072 gr tallojodid. Vid lösningens titrering motsvarade 128 cm³ därav 5 cm³ n/100 natriumtiosulfat. Ur dessa data beräknas att vattnet ur den ursprungliga substansen utlöste 0.072 gr tallojodid och 0.0496 gr jod.

Av bottensubstansen upphettades 0.3012 gr till 200° för dess överföring i tallojodid varvid erhöles 0.1998 gr av sistnämnda förening. På grund av detta resultat beräknas bottensubstansens sammansättning motsvara formeln $TlJ_{2.33}$.

2) 0.351 gr av samma bottensubstans som använts vid an-

ställande av ovanbeskrivna försök ($TlJ_{2.83}$), behandlades med 1 ltr vatten under ofta upprepad omskakning i en veckas tid. Därefter avfilterades bottensubstansen, som av förbiseende ej blev uppvägd.

Ur 100 cm³ av den gulfärgade lösningen erhöles vid indunstning och upphettning av indunstningsåterstoden 0.007 gr tallojodid. Vid titrering motsvarades 82.5 cm³ lösning av 5 cm³ n/100 natriumtiosulfatlösning. Ur den ursprungliga bottensubstansen hade vattnet således extraherat sammanlagt 0.070 gr tallojodid och 0.077 gr jod.

0.1472 gr av den i lösningen kvarblivna bottensubstansen gav vid upphettning 0.1235 gr tallojodid, varur beräknas att dess sammansättning motsvarar formeln $TlJ_{1.50}$.

Såsom ur de två ovanbeskrivna försöken framgår, undergå de jodrikare talliumjodiderna genom inverkan av vatten en betydande dekomposition under jodförlust. Huruvida den av vattnet utlösta talliumjodiden i lösningen ingår som tallojodid eller tallijodid kan ej avgöras, med det förefaller på grund av den utlösta mängden, som visar ett värde, nära överensstämmande med tallojodidens löslighet, sannolikast att antaga, att tallium i lösning förefinnes i form av tallojodid.

3) För försöket framställdes en jodrik talliumförening genom att 2.6723 gr kaliumtalliklorid och 2.4903 gr kaliumjodid bragtes att reagera i vattenlösning, vars totalvolym utgjorde 100 cm³. Den vid reaktionen bildade bottensubstansen avfilterades i glasfilterdegel och uttvättades med vatten. Den på detta sätt erhållna svarta föreningens sammansättning visade sig vid analys motsvara formeln $TlJ_{2.54}$.

0.5317 gr av sistnämnda förening sammanfördes med 25 cm³ n/10 kaliumjodidlösning (= 0.415 gr KJ) varvid observerades att lösningen omedelbart brunfärgades. Lösningen jämte däri befintlig fällning uppbevarades tre dygn, varunder densamma ofta omskakades. Den kvarblivna bottensubstansen, som avfilterades i glasfilterdegel vägde 0.2726 gr.

Lösningens talliumhalt bestämdes gravimetriskt, varvid ur 10 cm³ av densamma erhöles 0.047 gr tallojodid. Att denna kvantitet TlJ i lösningen ingick i form av komplex $KTlJ_4$ torde ej vara tvivel underkastat. Då lösningen därjämte måste antagas innehålla fri jod, bestämdes densamma titrimetriskt. 10 cm³ av lösningen försattes med 15 cm³ n/10 natriumtiosulfatlösning, varpå överskottet tiosulfat återtitrerades med 11.2 cm³ n/10 jodlösning. Av tiosulfatåtgången, 3.8 cm³ beräknas lösningens halt av talliförening för reduktion till tallosalt förbruka 2.84 cm³, medan återstoden, 0.96 cm³ motsvarar 0.0122 gr fri jod.

Av den avfilterade bottensubstansen upphettades 0.106 gr till 200°, varvid erhöles 0.0946 gr tallojodid. Härur framgår,

att dess sammansättning motsvarade formeln $TlJ_{1.31}$, alltså ett obetydligt lägre värde än formeln Tl_3J_4 förutsätter.

Enligt de ovan anförda analysresultaten har alltså kaliumjodidlösningen ur den för försöket använda kvantiteten, 0.5317 gr, talliumjodid, vars sammansättning motsvarar tidigare anförda formel, $TlJ_{2.54}$, utextraherat sammanlagt 0.2075 gr tallijodid och 0.0305 gr jod, varvid såsom bottensubstans kvarblev en förening med ovan anförda sammansättning.

Att även eter sönderdelar den ursprungliga talliumjodiden med sammansättningen $TlJ_{2.54}$, kunde konstateras, då den samma i glasfilterdegel upprepade gånger övergöts med eter. Den i degeln kvarblivna talliumjodidens sammansättning visade sig vid analys motsvara formeln $TlJ_{1.31}$.

4) Att kaliumjodid ytterligare utövar inverkan på talliumjodföreningar som äga lägre jodhalt, än den vid föregående försök använda, kunde konstateras, då 1.0412 gr av en, genom inverkan av jod-alkohollösning på tallojodid erhållen förening med sammansättningen $TlJ_{1.3}$, behandlades med 100 cm n/10 kaliumjodidlösning. Lösningen jämte fällning uppbevarades fyra dygn under ofta upprepad omskakning, varvid iaktogs, att lösningen antog gulbrun färg. Därefter avfiltrerades den till färgen grågula, i lösningen kvarblivna bottensubstansen, vars vikt utgjorde 0.8767 gr.

Ur 25 cm³ av lösningen erhöles vid gravimetrisk analys 0.013 gr tallojodid, som i lösningen sannolikt till största delen ingick som komplex kaliumtallijodid. För bestämning av i lösningen eventuellt förefintlig fri jod försattes 20 cm³ av lösningen med 10 cm³ n/10 natriumtiosulfatlösning, varefter överskottet tiosulfat återtitrerades med 9.2 cm³ n/10 jodlösning. Tiosulfatåtgången utgjorde följaktligen 0.8 cm³. Då den i lösning befintliga talliummängden med allt skäl kan anses föreligga i form av $KTlJ_4$, beräknas att densamma för reduktion till tallojodid förbrukar 0.63 cm³ tiosulfatlösning. Återstoden, 0.17 cm³ motsvarar 0.0022 gr fri jod.

0.2142 av den avfiltrerade bottensubstansen överfördes genom upphettning till 200° i tallojodid, varav erhöles 0.2038 gr. Ur detta resultat beräknas att bottensubstansens sammansättning motsvarar formeln $TlJ_{1.133}$.

Med stöd av ovanrelaterade analytiska data beräknas att kaliumjodidlösningen ur den för försöket använda talliumjodföreningen utextraherat 0.0918 gr TlJ_3 och 0.011 gr jod, varvid bottensubstansens sammansättning förändrats så, att en betydligt jodfattigare förening bildats.

På grund av resultaten av föreliggande undersökning kunna nedanstående slutsatser dragas:

- 1:o I alkoholisk jodlösning joderas tallojodid synbarligen under bildning av tallijodid, som i närvaro av ett överskott jod löser sig i alkohol. Samtidigt kan, beroende på förhållandet mellan tallojodid- och jodkvantiteterna en bottensubstans bildas, vilken antingen består av Tl_3J_4 (Tl_6J_8) eller av en blandning av nämnda förening och oförändrad tallojodid.
- 2:o Talliklorid reagerar i vattenlösning med kaliumjodid under partiell utfällning av högre talliumjodider med växlande sammansättning, som är beroende av den använda KJ-mängden; samtidigt frigöres jod och en del tallium går i lösning i form av komplex kaliumtallijodid, som i närvaro av fri jod ej dekomponeras av vatten.
- 3:o Den komplexa kaliumtallikloriden, K_3TlCl_6 reagerar i vattenlösning med kaliumjodid på samma sätt som den enkla tallikloriden.
- 4:o Alkalitallijodider sönderdelas partiellt av vatten under bildning av en av högre talliumjodid bestående fällning, varvid samtidigt jod frigöres; genom inverkan av den frigjorda joden kvarblir en del av den ursprungliga alkalitallijodiden i lösning.
- 5:o Ur en vattenlösning av jod upptager tallojodid jod under bildning av föreningen Tl_3J_4 , vilken uppkommer i form av en i vatten ytterst svårslöslig, svart fällning.
- 6:o Genom inverkan av vatten vid rumstemperatur utlöses ur högre talliumjodider jod och utgör sannolikt föreningen Tl_3J_4 den genom vattnets extraktion bildade slutprodukten.
- 7:o Genom inverkan av kaliumjodidlösning på högre talliumjodider, även Tl_3J_4 , utlöses jod och tallijodid, som härvid med kaliumjodid bildar komplex kaliumtallijodid.

Helsingfors, Universitetets kemiska laboratorium i februari 1932.

Förteckning

över

Finska Kemistsamfundets medlemmar

den 1 mars 1932.

Aartovaara, Gust. A.	Insinööri	Töölönk. 14. B, Helsinki.
Alfthan, A. E.	Bergsråd	Runebergsgatan 31 A. H:fors
Alfthan, J.	Fil. toht.	Arlington, N. J.; 515 Chestnut Str. U. S. A.
Alfthan, Knut	Ingeniör	Vattenverket, Gammelstaden, H:fors.
Alm, A. A.	Fil. mag.	Museigatan 44. B. 61; H:fors.
Almberg, Eero	Ingeniör	Nordische Papier- und Zellstoffwerke, Reval.
Amberger, Albin	Direktör	Bulevarden 40, H:fors.
Aminoff, Gustav	Frih., Ing.	Södra Strandv. 14, H:fors.
Andelin, E.	Ingeniör	Finska Forcit-Dynamit A. B. Hangö.
Andersson, J.	Apotekare	Åbo.
Aschan, A. J.	»	Mänttä.
Aschan, Bertel	Fil. mag., Ing.	Insulite C:o, Högfors, Kymi.
Aschan, Joh:s	Ing. Lektor	Estnäs-gatan 12, H:fors.
Aschan, Ossian	Professor	Sjötullstorget 6, »
Aspelund, Helge	Dr.-ingeniör	Åbo Akademi; Åbo.
Backman, Albert	Fil. kand.	S. Hesperia-gatan 4, H:fors.
Bang, Hans	Direktör	Bergmansgt. 7 A., H:fors.
Bengelsdorff, H.	Apotekare	Tammerfors.
Berg, Jarl	Ingeniör	O.Y. Kumiteollisuus, Tammerfors.
Berggårdh, Conrad	Provisor, Fil. mag.	Åbovägen 34 B; H:fors.
Bergman, G. K.	Direktör	S. Hesperia-gatan 4, H:fors.
Bergström, G. B.	Fil.-Dr.	Fiskars.
Bergström, Å. R.	Fil. mag.	Topeliusgatan 13 B. H:fors.
Björkman, Kurt	Apotekare	Uleåborg.
Björkstén, Rich.	»	Lönnsrotsgatan 7 B. H:fors.
Björkstén, Johan	Fil. Dr.	Tölögatan 7. »
Borenius, Greta	Frk., Fil. mag.	Skilnadsg. 5 B., »
Borgström, Leonard	Professor	Museig. 3, H:fors.

Boucht, Gunnar	Ingeniör	Wasa.
Bredenberg, G. A.	Professor	Åbovägen 31 B. H:fors.
Brenner, W.	Fil.Dr., Docent	Bergmansg. 15 B; H:fors.
Brenner, Thord	Fil. mag.	Grankulla.
Brofeldt, Martti	»	Statens Alkohörlörelse. Fredriksg. 34, H:fors.
Bröckl, H.	Ingeniör	Pargas.
Buch, Kurt	Fil. Dr.	Mariég. 8, H:fors.
Bäck, Ragnar	Fil. mag.	Högbergsgat. 10. A, H:fors.
Calonius, W.	Fil. mag.	Kristinestad.
Carlson, Fr.	Direktör	Djursholm—Ösby, Sverige.
Carlstedt, B.	Ingeniör	Dickursby.
Charpentier, H.	Fil. mag.	Tammerfors.
Chydenius, Carl Wilhelm	Fil. Dr.	Högbergsg. 6, H:fors.
Clopatt, J. A.	Fil. mag.	Bergmansg. 15 A. H:fors.
Collander, Runar	Fil.Dr., Docent	Auroragatan 13, »
Cyrén, Otto	Ingeniör	Villagatan 24, Stockholm.
Egnér, Hans	Fil.-Lic.	Experimantalfältet, Stockholm.
Ehrnrooth, Erik	Fil. Dr.	Fredsg. 13, H:fors.
Ehrnrooth, Magnus	Fil. mag.	S. Kajen 6, »
Ehrström, Robert	Professor	Lönnsrotsg. 3, »
Eichinger, J.	Direktör	Kottby, Sampsavägen 40 H.
Eckholm, K. E.	Direktör	A. B. Kemi O. Y., Karihaara.
Eklund, O.	Fil. Dr.	Fabriksg. 13. C; H:fors.
Ekstam, Torsten	Fil. mag.	Grankulla.
Ekwall, Per	Fil. Dr.	Åbo Akademi, Åbo.
Enkvist, Terje	Fil. mag.	Runebergsg. 30 A, H:fors.
Eriksson, E.	Frk., Apotekare	Nokia.
von Euler, Hans	Professor, Fil. Dr.	Stockholms Högskola; Stockholm.
Fagerberg, Herman	Direktör	Svedenborgsg. 2, Stockholm.
Fellman, A. Hj.	Assessor	Tammerfors.
Finnberg, F.	Apotekare	Björneborg.
Fogelberg, Harald	Tekn. Dr.	W. Rosenlew & C:o A. B., Björneborg.
Fogelholm, Gustaf	Direktör	S. Strandvägen 10, H:fors.
Fontell, Nils	Fil. Dr.	Fänrik Ståls. 11. B. »
Forsblom, B.	Apotekare	Kiuruvesi.
Forsén, Lennart	Dr. ingeniör	Skånska Cement A/B. Malmö.
Forsman, W. R.	Fil. Dr.	Fredsg. 13, H:fors.
Frosterus, E. G.	Ingeniör	O. Y. Arabia A. B., H:fors.

Gadd, G. O.	Fil. mag.	Hackman & C:o, St. Johannes.
Gadd, Olof	Fil. mag.	Mariég. 8, H:fors.
Gadd, Nelli	Frk., Fil. mag.	Topeliusg. 11, Eureka, H:fors.
Geitlin, Bertel	Fil. mag.	Pargas.
Gölfers, E.	Fil. mag., Provisor	Otavag. 8, Björneborg.
Grandell, Gunnar	Ingeniör	A. Ahlström O. Y. Warkaus.
Gripenberg, Stina	Frk.; Fil. mag.	Borgmästarebrinken 3, H:fors.
Groth, B.	Fil. Dr., Ingeniör	Östermalmsg. 66, Stockholm.
Grönvik, A.	Frk., Ingeniör	Fabriksg. 9. A; H:fors.
Gustafsson, R.	Ingeniör	Nokia.
Hansen, Sture	Ingeniör	Woikka Bruk, Harju.
Hartwall, Gösta	Fil. Dr.	Kalevag. 16, H:fors.
Hasselgren, Axel	Fil. mag., Ingeniör	Högbergsg. 6., »
Hasselström, Torsten	Tekn. Dr., Docent	Johannesbrinken 1 B., H:fors.
Hausen, Hans	Professor	Åbo Akademi, Åbo.
Hedbäck, John	Överingeniör	Borgå.
Hedman, Olof	Ingeniör	Harlu.
Hellström, Alfons	Ingeniör	Kotka.
Hellström, T. E.	Fil. mag.	Nykarleby.
Herlitz, Carl Gust.	Bergsråd	O. Y. Arabia A. B. H:fors
Hernberg, Gunnar	Fil. mag.	Tölög. 44, »
Hilding, Isidor	Ingeniör	Kalevag. 19 A., »
Hirn, T.	Professor	L. Robertsg. 5, »
Hofman, E.	Fil. mag.	Åbo.
Holmberg, Bror	Professor	Tekniska Högskolan, Stockholm.
Holmström, R.	Fil. Dr.	
Homén, Arne	Ing. Fil. mag.	Dickursby.
Hägglund, Erik	Fil. Dr.	Hangö.
	Professor	Tekniska Högskolan, Stockholm.
af Hällström, M.	Fil. toht.	Turuntie 10, H:ki.
Idman, Einar	Apotekare	Mariég. 9. A; H:fors.
Ingelius, Paul	Fil. mag.	Bergmansg. 27 B, H:fors.
Ingman, E. J.	Ingeniör	Lönnotsg. 3, H:fors.
Ingman, Th. H.	Ingeniör	Rajamäki.
Jaatinen, B. J.	Apotekare	Joensuu.
Jansson, O.	Fil. mag.	Nykarleby.
Johansson, H. G.	Laborator	H:fors stads laboratorium, S. Kajan 10, H:fors.

Johanson V. F.	Fil. Dr.	Sjötullsg. 25, H:fors.
Järnefelt, H.	Fil. Dr.	Riddareg. 9; »
Jääskeläinen, Tauno A. J.	Apteekkari	Cygnæuskatu 16, H:ki.
Jörgensen, J.	Provisor	Wasa.
Kallenberg, Sten	Fil. Dr. Docent	Manillag. 18, Örebro.
Karsten, Anita	Frk. Fil. mag.	Repslagareg. 3, H:fors.
Karsten, Walter	Assessor	Nylandsg. 18, H:fors.
Karström, H.	Fil. Dr.	Valio, Kalevag. 61, H:fors.
Kaustinen, Jac.	Ingeniör	O. Y. Waldhof A. B., Kexholm.
Keto, Edvard	Fil. Dr. Apotekare	Karihaara.
Kjellin, Karl	Fil. Dr.	Birger Jarlsg. 99 B., Stockholm.
Klason, P.	Professor, Fil. Dr.	Odeng. 104, Stockholm.
Klingstedt, Adolf	Dr. ingeniör	St. Johannes.
Klingstedt, F. W.	Professor	Åbo Akademi, Åbo.
von Knorring, Göran	Friherre, Ingeniör	Willmanstrand.
Knutson, Bertil	Ingeniör	Stora Nygatan 7, Stockholm.
von Konow, Ruben	Ingeniör	Högbergsg. 29, H:fors.
von Koskull, W.	Friherre, Ingeniör	Kymmene A. B. Kuusankoski.
Kramer, Anders	Bergsråd	Karhula.
Kræmer, Oskar	Apotekare	Kemijärvi.
Kranck, Håkan	Fil. Dr.	Engelplatsen 5, H:fors.
Krogius, H.	Ingeniör	Tammerfors Linne- och Jern-Manufaktur A. B., Tammerfors.
Krohn, Väinö	Fil. toht.	Merikatu 35 A, H:ki.
Kuve, Boris	Ingeniör	A. B. Kemi O. Y., Karihaara.
Kullgren, C.	Professor Fil. Dr.	Greftureg. 70 A. Stockholm.
Kyrklund, Gunnar	Fil. mag.	O. Y. Läskelä A. B., Harlu.
Lagerblad, J.	Ingeniör	A. B. Anilin, Tammerfors.
Lagerqvist, J.	Ingeniör	Allégatan 16, Sundbyberg, Sverige.
Lampén, Aleks.	Vuorineuvos	Imatra, Tainionkoski.
Lappalainen, Hanna	Fru, Fil. Dr.	
	Apotekare	Aurorag. 15, H:fors.
Laurén, I.	Frk., Ingeniör	Statens agr.kem. laboratorium, Sjömansgatan 13, H:fors.
Laurén, Walter	Fil. Dr.	Broholmsg., 16, H:fors.
Laurent, Sigurd	Ingeniör	Tölög. 44. A., H:fors.

Leikola, H.	Nti, Fil. maist.	Mariank. 13, H:ki.
Levón, Harry	Fil. mag.	Handelskemiska laboratoriet, Wasa.
Lindblom, Nils	Ingeniör	Kymmene A. B., Kuusankoski.
Lindell, Jarl	Ingeniör	Dickursby Oljeslageri, Dickursby.
Lindewald, G. L. M.	Direktör	Sörnäs udde, H:fors.
Losell, Robert	Ingeniör	Skogens Kol A. B., Kila-fors, Sverige.
Lunelund, Harald	Professor	Topeliusg. 11 A., H:fors.
Lydén, Ragnar	Fil. Dr.	Slottsg. 5, H:fors.
Malmström, E. E.	Fil. mag. Pro-visor	Hagnäs Apotek, H:fors.
Michelson, C. H.	Ingeniör	Arkadiag. 31 A, H:fors.
Mäklin, C.	Fil. mag.	Pyynikintori 1, Tammerfors.
Nannes, G.	Direktör Fil. Dr.	Kemiska Stationen, Örebro, Sverige.
Neovius, Werner	Dr. ingeniör	Lappviksg. 13 A., H:fors.
Nordström, A. M.	Fil. Dr.	Jägareg. 9, »
Nyberg, E. O.	Ingeniör	Kumiteollisuus O.Y., Tammerfors.
Nyberg, Uno	Apotekare	Åland, Godby.
Nybergh, Bertil	Fil. Dr.	Fredriksg. 28, H:fors.
Nybergh, M.	Fru. Fil. mag.	Fredriksg. 28, »
Nylander, A.	Fil. mag. Apotekare	Pöytyä. Wasa.
Nyman, M.	Apotekare	Ainog. 4, H:fors.
Ojala, Onni O.	Fil. mag.	Iroquois Hotel, Iroquois Falls, Ontario, Canada.
Olin, Berta	Frk., Ingeniör	Voikoski.
Palmberg, B. A.	Fil. Dr.	Bulevarden 30, H:fors.
Palmén, John	Friherre, Fil. Dr.	Apollog. 3 B., »
Palmén, Synnöve	Fru. Fil. mag.	Åbo Akademi, Åbo.
Pehrman, G.	Fil. dr.	Tölög. 26, Medica, H:fors.
Petander, Sigurd	Ingeniör	Sturegatan 45 K 5, H:fors.
Plathan, A.	Fil. Dr.	Temppeklik. 14, H:ki.
Poijärvi, L. Arvi P.,	Fil. toht.	Oulunkylä.
Pyhälä, Evald	Vuori-insinööri	Åbo Akademi, Åbo.
Qvist, Walter	Professor	Uppsala, Sverige.
Ramberg, Ludwig	Professor Fil. Dr.	Petersg. 1 C., H:fors.
Ramsay, Henrik	Fil. Dr.	Kymmene A. B., Kuusankoski.
Ramsay, Wolter	Fil. mag., Ingeniör	

Rantalainen, O.	Fil. maist.	Ritarik. 6, H:ki.
Rautalin, Edv.	Ingeniör	Eriksg. 29 B. 32, H:fors.
Rindell, A.	Professor	Köpmansg. 7, Åbo.
Ringbom, A.	Ingeniör	Kaskisg. 1, Åbo.
Rinne, S.	Ingeniör	W. Rosenlew & C:o., Björneborg.
Rosenlew, Erik	Bergsråd	Björneborg.
Rudbäck, G.	Ingeniör	Schaumans Fanérfabrik, Jyväskylä.
Rydberg, Ernst	Disponent	Liljeholmen, Sverige.
Sahlberg, Hans	Ingeniör	Åbo.
Salingre, Gösta	Apotekare	Unionsg. 22, H:fors.
Sandelin, A. E.	Fil. Dr.	Runebergsg. 37 A., H:fors.
Sandberg, E.	Assistent	Experimentalfältet, Stockholm.
Sarlin, Emil	Bergsråd	Pargas.
Schjerfbeck, M.	Fil. mag.	Mikaelsg. 10, H:fors.
Schröder, Erik	Ingeniör	Tölög. 44, »
af Schultén, Kurt	Friherre, Ingeniör	Lahti.
Schwalbe, A.	Fil. Dr.	Ingå st., Brännbolstad.
Segerman, U. B.	Apotekare	Uleåborg.
Segerström, Gunnar	Ingeniör	Snellmansg. 25, H:fors.
Serlachius, Gösta	Bergsråd	Mänttä.
Sevón, J.	Dr. Ingeniör	Tullverkets kem. lab., Nylandsg. 3—5, H:fors.
Siintola, S.	Asessori	Turku.
Sirén, Arne S.	Fil. mag.	Univ. kem. lab. Regeringsg. 5, H:fors.
Simberg, Guido	Fil. mag.	Brändö.
Sivén, Rafael	Fil. mag.	Apollog. 4, H:fors.
Slotte, W.	Ingeniör	O. Y. Arabia A. B., H:fors.
Smedslund, Irmelin	Fru. Fil. mag.	Museig. 29 B. H:fors.
Smedslund, Tor	Fil. mag.	» » »
Solin, K.	Överste	Jakobstad.
Solitander, Axel	Ingeniör	Kammioatan 13, H:fors.
Staudinger, Max	Ingeniör	Mechelingatan 17 B., H:fors.
Stenberg, O. R.	Fil. mag.	Tölög. 27 A., H:fors.
Stigell, Jarl	Ingeniör	Fredsg. 7, Borgå.
Stigzelius, Edw.	Apotekare	Köpmansg. 7, H:fors.
Sumelius, Oscar	Fil. mag.	Kyröskoski.
Sundell, I. G.	Direktör	Skeppareg. 10, H:fors.
Sundgren, E.	Fil. mag.	Gasverket, Sörnäs, H:fors.
Sundman, G.	Fil. mag.	Bankdir.
Sundroos, B.	Ingeniör	Mariehamn.
		Kymmene A. B., Kuusankoski.

Svanberg, David	Ingeniör	Kammakareg. 41 III., Stockholm.
Söderlund, Hans	Adjunkt, Dr. vet.	Tölög. 10, H:fors. Mänttä.
Tallgren, Gunnar	Ingeniör	Kronbergsg. 1, H:fors.
Tamelaender, Ragnar A.	Ingeniör	Burevägen 10, Stockholm.
Tesch, Hj. A:n	Apotekare	Åbo Porslinsfabrik, Åbo.
Tollander, P.	Ingeniör	Tempelg. 17 A, H:fors.
Toppelius, Mikael	Apotekare	Fredriksg. 29, H:fors.
Tötterman, H.	Fil. mag.	Domsjö, Örn skjöldsvik, Sverige.
Ulfsparre, Sixten	Ingeniör	Marieg. 7, H:fors.
Wahl, Walter	Professor	Hammermill Paper Co., Erie P.A., U. S. A.
Wahlforss, Eric	Ingeniör, Fil. dr.	O. Y. Arabia A. B., H:fors.
Valdonen, T.	Ingeniör	A. B. Värtsilä O. Y., Värt- silä.
Wallenius, G.	Ingeniör	N. Kajen 12, H:fors.
Wasastjerna, Jarl A.	Professor	Apollog. 4, H:fors.
Weckman, Stig	Ingeniör	Veitsiluoto, Cellulosafabri- ken.
von Weissenberg, Benj.	Ingeniör	Bulevarden 1, H:fors.
von Wendt, Georg	Professor	Vattenledningsverket, Gammelstaden, H:fors.
Wentzel, Georg	Ingeniör	Lönnsrotsg. 27. B. 22, H:fors.
Westberg, Jarl	Ingeniör, Dr.	Kottby, Sampsavägen 40. Enso.
Westerholm, W.	Ingeniör	Hagnäs Apotek, H:fors.
Westerlund, M. F.	Fil. mag.	Vuorimiehenk. 17, Hel- sinki.
Wichmann, Reino	Fil. mag.	Kottby, Sampsavägen 38.
Viljanen, W. M. J.	Ylivohtaja, In- sinööri	Fredriksg. 24, H:fors.
Willberg, B.	Ingeniör	A. B. Kaukas Fabrik, Will- manstrand.
Wolff-Nessler, N.	Fru, Fil. Dr.	Joensuu.
Wrede, K. A.	Friherre, Inge- niör	Unionsg. 7, H:fors.
Wuokko, A.	Fil. maist.	Nyslott.
Zilliacus, Harry	Ingeniör	Georgsg. 23 B., H:fors.
Åkerman, J.	Provisor	Regerings. 3, H:fors.
Ålander, Paul	Ingeniör	Kymmene A. B., Kuusan- koski.
Öholm, Lars W.	Professor	N. Järnvägsg. 15 A., H:fors.
Örnshjelm, R. M.	Ingeniör	Kaserng. 26 C., H:fors.
Östling, G. J.	Fil. Dr.	
Österman, W.	Ingeniör	

Medlemsantal 242.

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

**Laboratorieför-
nödenheter
Reagenzer
Kemikalier**

Prisuppgift
jämt övriga med-
delanden lämnas
beredvilligt av:



BANG & CO AKTIEBOLAG

HELSINGFORS - MIKAELSG. 3

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

**FINSKA KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN**

**SUOMEN KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA**

ÄRGÅNGARNA XXXVIII - XXXIX - XL VUOSIKERRAT
1929 1930 1931

INNEHÅLLSFÖRTECKNING — SISÄLLYSLUETTELO

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

	Ärgång - Vuosik.	Sid. - Siv.
Protokoll — Pöytäkirjat	XXXVIII	3, 4, 49
» »	XXXIX	1, 17, 33, 37, 61
» »	XL	4, 49, 93
Årsberättelse för år 1928 — V. 1928 vuosikertomus	XXXVIII	1
Årsberättelse för år 1929 — V. 1929 vuosikertomus	XXXIX	35
Årsberättelse för år 1930 — V. 1930 vuosikertomus	XL	1
Professor Ossian Aschans 70 årsdag	XXXIX	40
Stadgar för Finska Kemistsamfundet	»	43
Suomen Kemistiseuran Säännöt	»	46
Medlemsförteckning — Jäsenluettelo 31/V 1931	XL	85
Medlemsskap i Chemical Society	»	144

Kemiska Sällskapet i Åbo — Turun Kemistiseura.

Protokoll — Pöytäkirjat	XXXVIII	53, 55
» »	XXXIX	18, 41, 71, 73
» »	XL	99
Årsberättelse för år 1927 — V. 1927 vuosikertomus	XXXVIII	53
Årsberättelse för år 1928 — V. 1928 vuosikertomus	XXXIX	22
Årsberättelse för år 1929 — V. 1929 vuosikertomus	»	72
Årsberättelse för år 1930 — V. 1930 vuosikertomus	XL	7
Medlemsförteckning — Jäsenluettelo 31. XII 1927	XXXVIII	54
Medlemsförteckning — Jäsenluettelo 31. XII 1928	XXXIX	23
Medlemsförteckning — Jäsenluettelo 31. XII 1929	»	72
Medlemsförteckning — Jäsenluettelo 31. XII 1930	XL	7

Uppsatser och referat — Kirjoituksia ja selostuksia.

	Årgång - Vuosik.	Sid. - Siv.
<i>Almberg, Eero:</i> Tekniska utbyten vid destillation av nafta från olika kaukasiska fyndigheter	XL	79
<i>Amberger, A.:</i> Vårt inhemska maltkorn	XXXIX	3
<i>Aschan, Joh.:</i> Dragprov med hela och fastlödda guld- och silvertrådar samt hårdhetsprov med guld- och silverplattor	XL	126
<i>Aschan, Ossian:</i> Erfarenheter angående smöraromens natur	XXXVIII	6
» » Reaktionsstudier öf. den syntetiska kamferns bildning	»	94
» » Bidrag till benziner- nas kemi	XXXIX	77
» » Om sötvattenhumus och dess betydelse för sjömalmsbildningen I	XL	23
» » Om sötvattenhumus och dess betydelse för sjömalmsbildningen II	»	110
» » Kemistsamfundet 40 år	»	102
<i>Aschan, Ossian och Schwalbe, A.:</i> Studier över framställnings- sättet för sura sva- velsyre-estrar av ter- pen- och särskilda an- dra alkoholer	»	133
<i>Borgström, L. H.:</i> Hayn och cancrinit såsom isomorfa bland- ningar där natrium ersätter calcium atom för atom ej valens för valens	XXXIX	29
» » Syntetisk NaCl-apatit	XL	51
<i>Buch, Kurt:</i> Kolsyresystemet i ha- vet och dess bety-		

	Årgång - Vuosik.	Sid. - Siv.
delse uti naturhus- hållningen	XL	55
<i>Buch, Kurt:</i> Apparat för bestäm- ning av koldioxid uti en gasblandning	»	130
<i>Ehrnrooth, Erik:</i> Bidrag till kännedo- men av p-cymolens nitroderivat	»	142
<i>Engqvist, Terje:</i> Santenonkarbonsyra och homosantensyra..	»	81
<i>von Euler, Hans:</i> Kemiska arbeten inom serumforskningen ...	»	9
<i>Forsén, L. och Mylius, C. R. W.:</i> Om den kemiska orsaken till gipsens hårdnande ..	»	39
<i>Forsman, W.:</i> Nya derivat av 2-me- tylbutan	»	47
<i>Harvey, H. W.:</i> The Fertility of the Sea	»	63
<i>Hägglund, Erik:</i> Om sulfit- och bisulfit- lösningars inverkan på sockerarter vid högre temperatur	XXXIX	49
<i>Klingstedt, F. W.:</i> Den nativa cellulösans löslighet i koppar- oxidammoniak	»	87
<i>Lydén, Ragnar:</i> Undersökningar över kolväteradikalernas syreaffinitet III	XXXVIII	19
» » Om inverkan av ace- tylbromid på etoxi- ättiksyreetyler	»	68
» » Undersökningar över kolväteradikalernas syreaffinitet IV	»	72
<i>Mylius, C. R. W. och Forsén, L.:</i> Om den kemiska orsaken till gipsens hårdnande ..	XL	39
<i>Nordström, A. M.:</i> Undersökning av finsk grankåda II ..	XXXVIII	129
» » Undersökning av finsk grankåda III ..	XXXIX	24
<i>J. P.:</i> Vätets modifikationer	XXXVIII	47
<i>Palmén, John:</i> Kalciumhydroxids in- verkan på maltos och A-cellulosa	»	106

	Ärgång - Vuosik.	Sid. - Siv.
<i>Palmén, John:</i>	Bidrag till kännedomen av ozons oxiderande inverkan på semicykliska dubbelbindningar	XXXVIII 124
<i>Qvist, Walter:</i>	Omvandling av kamfendibromid i β -bromkamfer	» 85
<i>Schwalbe, A. och Aschan, Ossian:</i>	Studier över framställnings sättet för sura svavelsyre-estrar av terpen och särskilda andra alkoholer	XL 133
<i>Wahl, W.:</i>	Undersökningar över hämnderivatens absorptionsspektra	XXXIX 55
» »	Undersökningar om sättet för syrets bindning och avgivande hos koboltperoxoföreningar	» 58
<i>Wattenberg, H.:</i>	Der chemische Aufbau des Atlantischen Ozeans	XL 67
<i>Östling, G. J.:</i>	Minnesord över W. H. Perkin junior	XXXVIII 57
» »	Nya analeptika	XL 43

**Finska Kemistsamfundets Meddelanden.
Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja.**

	XXXVIII 1929	XXXIX 1930	XL 1931
Totalt sidoantal — Sivumäärä yhteensä:	135	95	145
varav: josta:			
Protokoll m. m. — Pöytäkirjoja y. m.	13	41	29
Oorg. kemi — Epäorg. kemiaa	2	2	7
Org. kemi — Org. »	89	3	17
Tillämpad o. tekn. kemi — Sovellettua ja tekn. kemiaa	20	48	84
Hist. kemi — Historiall. kemiaa	11	—	8