

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN	SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA
--	--

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Finska Kemistsamfundets exkursion till Tammerfors och Nokia den 12—13 maj 1933. — Kemiska Sällskapet i Åbo protokoll. — Från de skandinaviska kemistsamfundens verksamhetsfält. — Natriumhypobromitlösningars hållbarhet. I. — Några undersökningar om enolhalten i acetylacetonserien. — Beträktelse över silikaternas atomstruktur. — Spjälkning av glykoletrar med acetyl bromid. — Om oximetylenkamfer och dess etrans oxidation med ozon.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Suomen Kemistiseuran retkeily Tampereelle ja Nokialle toukok. 12—13 p. 1933. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Skandinavian kemistiseurojen toiminta-aloilta. — Natriumhypobromiittiliuosten säilyväisyys. I. — Asetylasetonisarjan enolipitoisuutta koskevia tutkimuksia. — Mietteitä silikaattien atomirakenteesta. — Glykoolieetterien hajoittaminen asetylbromidin avulla. — Oximetylenkamferista ja sen eetterien hapettamisesta otsonin avulla.



HERCULES HARTSET är välkänt i pappers-, lack-, gummi- o. a. industrier.

YARMOR PINE OIL är ett utmärkt parfymeringsmedel för tvål- o. a. industrier. Starkt desinficerande.

SOLVENOL N:o 1 motverkar skinnbildningen i lacker och fernissa. Lösningemedel för gummi-industrien.

DIPENTENE N:o 122 stabiliserar suspensionen i pigmentfärger.

HERCULES POWDER Co.

ALINKO HANDELS A.B.

**FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN**

**SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA**

XLII årg.

1933 N:o 2 & 3

XLII vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Finska Kemistsamfundets excursion till Tammerfors och Nokia den 12—13 maj 1933. — Kemiska Sällskapets i Åbo protokoll. — Från de skandinaviska kemistsamfundens verksamhetsfält. — Natriumhypobromitlösningars hållbarhet. I. — Några undersökningar om enolhalten i acetylacetonserien. — Betraktelse över silikaternas atomstruktur. — Spjällning av glykoletrar med acetylbromid. — Om oximetylenkamfer och dess etrars oxidation med ozon.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Suomen Kemistiseuran retkeily Tampereelle ja Nokialle toukok. 12—13 p. 1933. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja. — Skandinavian kemistiseurojen toiminta-aloilta. — Natriumhypobromiittiliuosten säilyväisyys. I. — Asetylasetonisarjan enolipitoisuutta koskevia tutkimuksia. — Mietteitä silikaattien atomirakenteesta. — Glykoolieetterien hajoittaminen asetylbromidin avulla. — Oximetylenkamferista ja sen eetterien hapettamisesta otsonin avulla.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

7. IV. 1933.

§ 1. Som nya medlemmar i Samfundet invaldes med styrelsens förord ingg. *Ludwig Ederer* och *Gunnar Strandell* samt fil. mag. *B. Cedric Fogelberg* på förslag av direktör Bergman och mag. Backman ävensom ingenjör *Tor Almar Lund* på förslag av ingg. Carlstedt och Holmström.

§ 2. Dr *Åke Bergström* föredrog om *antimonelektroder*. Efter en allmän översikt av de olika typerna av dessa elektroder redogjorde föredragshållaren för egna försök med antimonelektroder i antimonsaltlösningar. Det hade bl. a. visat sig, att ifrågakvarande element först efter en längre tid, upp till två veckor, uppvisade konstant elektromo-

torisk kraft. I stället voro elementen mycket hållbara; den en gång inställda spänningen höll sig oförändrad i månadtal, t. o. m. ett helt år.

Ordföranden tackade föredragshållaren.

§ 3. Dr *Hans Söderlund* föredrog om *kemi och veterinärmedicin*. Föredragshållaren berörde särskilt användningen av barium-, kalcium-, och silversalter i den praktiska veterinärmedicinens tjänst. En kortare tid fäste man stora förhoppningar vid användningen av bariumklorid vid behandling av kolik hos häst. Dess giftverkan var emellertid för stark och den ersattes därför med en mindre giftig organisk bariumförening. Undersökningar med olika bariumsalter utvisa, att giftigheten avtar med stigande molekylarvikt. Föredragshållaren hade vid användning av fysikalisk-kemiska metoder kommit till enahanda resultat. Ej ens de bariumsalter, som hava den största molekylarvikten, kunna emellertid såsom varande alltför drastiska medel rekommenderas.

Angående kalciumsalterna redogjordes för undersökningar av den s. k. förlossningsförlamningen hos kor, varvid påvisats kalciumbrist i blodet. På grund därav har man börjat behandla sjukdomen med kalciumsalter. På dessas effektivitet anlade föredragshållaren kemiska synpunkter. Särskilt beröddes den kombinerade kalciumklorid-magnesiumkloridterapi.

I anslutning till studier rörande silverterapi vid blodstallning hos nötkreatur förevisades ett glaströrsystem för belysande såväl av silvrets reaktion i blodet som för påvisande av sannolika orsaken till förekommande dödsfall i omedelbart samband med behandlingen. För det nordiska veterinärmötet instundande sommar har framställts en kort film, som åskådliggör dessa företeelser. Föredragshållaren sade sig i särskilda hänseenden hava en annan uppfattning om silverterapi än många andra och förutspådde med stöd av farmakologiska, kemiska och fysikaliska fakta en utvidgad användning av denna terapi i framtiden.

Ordföranden tackade föredragshållaren. Med anledning av föredraget yttrade sig prof. Aschan, ordföranden och dr Östling.

§ 4. Direktör *G. K. Bergman* föredrog om *Centrallaboratoriets försöksavdelning för cellulosa*. Inledningsvis anfördes några siffror. Finland intager numera andra platsen bland de cellulosaproducerande länderna i världen, efter Sverige, men före Kanada och Norge. Den inhemska cellulosaframställningen har starkt ökat under de senaste tio åren. Särskilt produktionen av de högsta kvaliteterna har mer än fördubblats. För att vår industri skall kunna hava framgång i den skarpa konkurrensen på världsmarknaden är det av största vikt, att den exporterade varan är av hög kvalitet. För prövning av cellulosas kvalitet har å Centrallaboratoriet utarbetats numera allmänt godtagna och använda metoder.

Framställningen av sulfitecellulosa sker som bekant så, att ved under tryck uppvärms med en kalciumbisulfidlösning den s. k. koksyrans, varvid ligninet under svaveldioxins inverkan går i lösning medan

cellulosa förblir olöst. En hel rad olika faktorer inverka på resultatet av cellulosakokningen, såsom t. ex. kokningstiden, temperaturen, trycket, koksyrans koncentration samt vedens beskaffenhet och mängd. Det vore av största vikt, att genom försök under olika betingelser finna det i avseende å kostnaderna och slutprodukternas kvalitet fördelaktigaste förfaringssättet för framställning av viss cellulosakvalitet. Sådana försök bleve alltför dyrbara, om de utfördes i en vanlig cellulosaafabrik. Därför har numera å Centrallaboratoriet inrättats en försöksavdelning i form av en miniatyrfabrik. Denna är förlagd i en nybyggd flygel av laboratoriets hus. Där förarbetas 2 kg ved i kokare av rostfritt stål rymmande 15 liter. Liksom en vanlig cellulosaafabrik förfogar försöksavdelningen utom över det egentliga kokeriet, över en kraftcentral och anordningar för tillverkning av koksyrans och för rening av den erhållna massan. De i vanliga cellulosaafabriker använda anordningarna hava på grund av de anorlunda storleksförhållandena ingalunda genomgående lämpat sig som mönster. Därför har för försöksavdelningen konstruerats många egenartade, i detta fall ändamålsenliga apparaturer för de olika stadierna i fabrikationen.

Föredraget åtföljdes av förevisning av den nya, intressanta försöksavdelningen, som sträcker sig genom tre våningar av laboratoriet. Även prov på där framställd cellulosa togos i skärskådande.

Ordföranden framförde Samfundets tack till direktör Bergman.

Finska Kemistsamfundets exkursion till Tammerfors och Nokia 12—13 maj 1933.

Finska Kemistsamfundets sedvanliga vårexkursion företogs detta år till Tammerfors och Nokia. Avresan från Helsingfors skedde fredagen den 12 maj på f. m. Under resan anslöto sig medlemmar, icke bosatta i Helsingfors så att totala antalet deltagare uppgick till 15. Efter ankomsten till Tammerfors besöktes först *O. Y. Kumiteollisuus* fabriks i Epilä. Exkurrenterna voro här i tillfälle göra sig förtrogna med hela fabriktionsprocessen från råmaterialet till den färdiga produkten. Besöket erbjöd mycket av intresse och tillfredsställelsen över att man fått stifta bekantskap med denna industrigren var allmän.

I autobuss begåvo sig färdtagarna sedan till *Tammerfors Linne- & Jern-Manufaktur A. B:s* stora linrötningsanläggning i Messuby, där arbetssättet och anordningarna i detalj besågos. Slutligen ställdes kosan till Pyynikki åsen, där den vackra utsikten beskådades.

Dagen avslutades med gemensam middag å Hotel Tammer.

Följande morgon var man uppe redan kl. 8 för att taga *Tammerfors Linne- & Jern-Manufaktur A. B:s* storartade anläggningar i Tammerfors i betraktande. Härvid besöktes såväl linnespinneriet som avdelningarna för vävning och färgning samt kraftstationen och de mekaniska verkstäderna. Härefter avreste exkurrenterna till Nokia där man fick stifta bekantskap med *Nokia A. B:s* cellulosafabrik och pappersbruk. Under rundvandringen var man i tillfälle konstatera den omgripande modernisering dessa anläggningar under de senaste åren genomgått och vilken hög teknisk nivå fabrikerne hade att uppvisa. Ytterligare besöktes ännu *Tekstiili O. Y:s* intressanta anläggningar.

På vänlig inbjudan av Nokia A. B. intogs härefter lunch, vilken efter en väl använd förmiddag smakade utmärkt.

Exkursionen var härmed till ända. Under en givande samvaro hade man åter varit i tillfälle göra sig förtrogen med den storartade utvecklingen inom ett flertal industrigrenar i vårt land.

Kemiska Sällskapet i Åbo. — Turun Kemistiseura.

Möte. — Kokous. 10. II. 1933.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapet i Åbo ordinarie möte fredagen d. 10 febr. 1933 kl. 20. Närvarande voro 13 medlemmar och 7 stud. vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordf., prof. Qvist.

§ 1. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.

§ 2. Till nya ordinarie medlemmar i Sällskapet valdes ing. *Ossian Jansson* och ing. *Ragnar Pettersson* samt till extra medlem t. f. prof. *Jarl Kuusinen*, samtliga på förslag av prof. Qvist och ing. Ringbom.

§ 3. Upplästes revisionsberättelsen för år 1932 samt beviljades ansvarsfrihet åt den avgående styrelsen.

§ 4. Upplästes årsberättelsen för år 1932.

§ 5. Prof. *K. F. Lindman* höll ett föredrag om *fysikens utveckling i början av 20:de seklet*. Efter att i en inledande översikt ha behandlat de framsteg vilka varit av särskild betydelse före sekelskiftet, skildrade föredragaren de viktigaste upptäckter, vilka gjorts efter denna tid. Särskilt ingicks härvid på de moderna teorier, vilka varit omstörtande för det fysikaliska tänkandet och delvis ännu äro underkastade diskussion.

Sällskapet tack till föredragaren framfördes av ordf.

§ 6. Ing. *A. Ringbom* höll ett föredrag om *automatiska anordningar vid kemisk analys*. Inledningsvis behandlades den allmänna utvecklingen den analytiska kemien under senaste tid varit underkastad; i vissa fall har härvid denna utveckling lett ända till en automatisering av

de kemiska analyserna. Denna automatisering har skett i stort sett på tre olika vägar, nämligen under anlåtande av konduktometriska, potentiometriska och fotometriska metoder. Föredragaren gav en kortfattad översikt av principerna för dessa analysmetoder samt de utvecklingsmöjligheter vilka de erbjuda. I samband härmed anfördes ett flertal exempel på sagda metoders användning vid kontroll-, reglerings- och mätanordningar inom industrien.

Ordf. framförde Sällskapet tack till föredragaren.

In fidem.

Anders Ringbom.

Möte. — Kokous. 28. III. 1933.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapet i Åbo ordinarie möte tisdagen d. 28 mars 1933 kl. 20. Närvarande voro 8 medlemmar. Förhandlingarna leddes av ordf., prof. Qvist.

§ 1. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.

§ 2. Till nya medlemmar i Sällskapet invaldes ing. *G. Strandell* på förslag av ing. Bäckström och ing. Lindberg samt ing. *S. Silander* på förslag av ing. Lindén och ing. Bäckström.

§ 3. Ordförande meddelade att Finska Kemistsamfundet fattat beslut om sänkning av medlemsavgiften för ordinarie medlemmar i Kemiska Sällskapet i Åbo till fmk. 30:—. Ordf. uttalade förhoppningen att Sällskapet extra medlemmar i så stor utsträckning som möjligt skulle skriva in sig som ordinarie. Åt sekreteraren uppdrogs att i den mån det var möjligt verka för en ökning av antalet ordinarie medlemmar.

§ 4. Ordförande uppläste en skrivelse som till Åbo Akademi anlät från föreningen *Epidos*, vilken utlyst en pristävlan, vari i priset utgjorde 20,000 schw. francs, för bästa användning av benlim.

§ 5. Dr. *H. Aspelund* höll ett föredrag om *2-värda metallers basiska salter*. Referat av föredraget ingår i Finska Kemistsamfundets protokoll. I anledning av föredraget uttalade sig prof. Qvist och dr. Ekwall. — Ordf. framförde Sällskapet tack till föredragaren.

§ 6. Dr. *P. Ekwall* gjorde ett meddelande angående *pikratjonens rörlighet*. Föredragaren berörde inledningsvis pikratjonens centrala ställning inom ledningsförmågekemien och redogjorde därefter för de försök för bestämning av alkylerade ammoniumpikraters *Hittorfska överföringstal*, vilka han tillsammans med ing. Ringbom utfört. De härigenom erhållna värdena för pikratjonens rörlighet hade genomgående visat sig vara högre än de ur konduktometriska mätningar beräknade. Föredragaren visade att avvikelserna voro för stora för att kunna förklaras enbart som hydrations- eller koncentrationseffekter, utan att orsaken måste ligga i att det allmänt an-

vända värdet för pikratjonens rörlighet, som baserar sig på äldre mätningar av kaliumkloridens överföringstal är felaktigt. För denna uppfattning hade föredragaren funnit stöd i de överföringsförsök för kaliumklorid, vilka av amerikanska forskare gjorts under de senaste åren under användning av olika förfinade precisionsmetoder. Föredragaren redogjorde närmare för de allmänna konsekvenser ett införande av en korrektion av antytt slag skulle medföra, särskilt ifråga om tillämpningen av den s. k. Waldenska regeln.

Ordförande framförde Sällskapets tack till föredragaren.

In fidem:
Anders Ringbom.

Möte. — Kokous.

2. V. 1933.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo ordinarie möte tisdagen den 2 maj 1933 kl. 19,30. Närvarande voro 10 medlemmar och 2 stud. vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordf., prof. Qvist.

§ 1. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.

§ 2. Prof. *W. Qvist* höll ett föredrag behandlande *hydratstudier*. Genom på olika sätt utförda avvattningsförsök av natriumsulfat hade föredragaren funnit bekräftad den gängse uppfattningen, att vattenavgången ur natriumsulfatdekahydrat sker fullkomligt likformigt intill vattenfritt natriumsulfat, utan att några vattenfattigare hydrater av bestämd stökiometrisk sammansättning uppträda som mellanprodukter. Detsamma har även visats vara fallet med vattenavgången ur natriumsulfatheptahydrat. Detta tyckes tala emot den av en del forskare ifrågasatta ortosulfatstrukturen hos dekahydratet, resp. vitriolstrukturen hos heptahydratet. Ur de utförda undersökningarna har även framgått, att om ett vid 100° torkat vattenfritt natriumsulfat, som icke faller en i avseende å glaubersalt övermättad lösning, kyles tillräckligt starkt, så börjar den falla en dylik lösning. Vid förnyad vattenupptagning ger den upphettade anhydriden heptahydrat, medan den först upphettade och sedan avkylda anhydriden ger dekahydrat. De senast nämnda observationerna kunna enklast förklaras, om man med de Coppet antager, att två skilda anhydrider kunna uppträda, av vilka den ena har en viss samhörighet med dekahydratet, medan den andra intager en mera fristående ställning eller möjligen har en samhörighet med heptahydratet.

§ 3. På grund av den långt framskridna tiden uppsköts dr. *Ekwalls* föredrag om aktuella problem inom ytkemien till följande möte.

In fidem:
Anders Ringbom.

Från de skandinaviska kemistsamfundens verksamhetsfält.

Kemisk Forening.

Vid Kemisk Forenings möte den 18 september i Universitetets kemiska laboratorium, Østervoldgade 5, Köpenhamn höll prof., dr. *Werner Kuhn* ett föredrag över ämnet: »Problemet de optisk aktive Stoffers absolute Konfiguration.»

Kemisk Forenings medlemmar voro den 10 okt. av Danmarks Naturvidenskabelige Samfund inbjudna att övervara ett föredrag som hölls i den polytekniske Laereanstalts festsal av geheimerådet, prof., dr. *Carl Bosch*, Leverkusen, Köln över ämnet »Neuzeitliche Anwendung der Photographie.»

Kolloidkemiska föreläsningar. På föranstaltande av teknisk-kemisk Fond och Ingeniørforeningens teknisk-kemiske Sektion håller fil. dr. *Sven Palitzsch* på teknisk-kemisk Institut (Ø. Voldgade 6 C), Köpenhamn 7—8 föreläsningar över ämnet »Oversigt over vor Tids Kendskab till Graenslagsfaenomener (kolloidkemi). Föreläsningarna började måndagen den 2 oktober och försiggå varje måndag med undantag för den 16 oktober.

Vid mötet den 24 okt. behandlades diverse föreningsangelägenheter varefter Mag. *Scient. R. V. Asmussen* höll ett föredrag över ämnet: Mag. netiske Undersøgelser og deras Anvendelse paa kemiske Problemer.

Den 7 nov. höll Kemisk Forening tillsammans med Biologisk Selskab och Fysisk Forening ett möte i Fysiologiska institutet i Köpenhamn, varvid programmet upptog följande föredrag: dr. *Horst Lucas*, Zeiss, Jena: »Ueber neue spektrographische Einrichtungen» (med demonstration); dr. *Otto Neese*, Zeiss, Jena: »Absolutkolorimetrie mit dem Pulfrich-Photometer» (med demonstration).

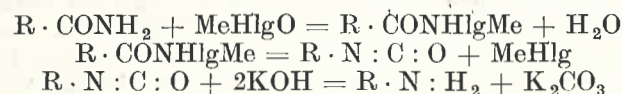
Kemisk Forenings möte den 14 november upptog följande föredrag: Dr. phil. *H. Rordam*: Den Waldenske omlejring samt mötet den 5 december föredrag av dr. phil. *Kai Julius Pedersen* över ämnet »Kinnetiske Undersøgelser af nogle organiske Syres Kuldioxydfraspaltning.

Svenska Kemistsamfundet.

Svenska Kemistsamfundet sammanträdde till möte den 28 september varvid meddelades att trenne av Samfundets äldsta medlemmar avlidit nämligen den 28 juni professor *Axel Hamberg*, den 12 juli professor *Sven Gustaf Hedin* och den 23 september professor *Henrik Gustaf Söderbaum*.

Efter inval av nya medlemmar och behandling av diverse löpande ärenden redogjorde prof. *v. Euler* för en inbjudan till Nionde Internationella Kongressen för ren och tillämpad kemi, vilken hålles den 5—11 april 1934 i Madrid. Ingeniör *S. Nauckhoff* höll härefter ett föredrag om: »Hur man gör dynamiten svärfrysbar» samt professor *Bror Holmberg* över ämnet: »Om tioglykolsyrejodtal för fett.»

reaktionsförloppet vid *Hofmanns*²⁾ metod att framställa aminer bäst framställes genom successiva reaktionslikheter:



Namnet på Liebens jodoformreaktion, visar att hypojoditer först kommit till användning vid oxidation av acetylgrupper. Hofmann däremot använde först brom, ehuru i detta fall ofta klor gör sig bättre gällande.

Man kunde tänka sig att i ett fall en halogen vore att föredraga, under det att i ett annat fall någon annan skulle erbjuda företräde. Vanligen använder man brom framför klor på grund att hypobromitlösningar äro bekväma att framställa och tillräckligt hållbara ifall de äro alkaliska. Härvid komma vi till den viktiga frågan, vad som vållar hypohalogeniternas sönderfall och huru detta sker. Om vi då först behandla deras intermolekylära oxidation eller kanske rättare intermolekylära disproportionering till halogensyra och halogenväte, ha vi en reaktion som i varje fall formellt uttryckes genom följande reaktionslikhet:



Jämföres jämnviktskonstanterna⁴⁾ för de skilda halogensyrornas bildning, förhålla sig hastigheterna med vilka klor-, brom- och jodsyra bildas såsom följande tal:

$$1 : 3 \times 10^4 : 3 \times 10^6$$

Underbrom- och underjodsyrlighet sönderdelas därför så snabbt, att de fria syrornas användande till oxidationer är uteslutet. Emellertid äro hypohalogeniterna beständigare i alkaliska lösningar d. v. s. de stabiliseras genom hydroxyljoner. Man använder därför såväl vid genomförande av Liebens reaktion som vid Hofmanns amidnedbrytning starkt alkaliska hypobromitlösningar. Hålla vi oss till den förstnämnda reaktion, som vi för enkelhetens skull benämna bromoformreaktion, utgör ett alkaliöverskott i och för sig en olägenhet genom att det samma måste neutraliseras, och därigenom ytterligare ökar en obekvämt hög halt av oorganiska salter, utom att alkaliät kan föranleda oavsedda reaktioner. Vidare är man tvungen att använda hypobromitlut i överskott, då densamma icke ens i närvaro av hydroxyljoner är fullt beständig. En del bromoformreaktioner förlöpa jämförelsevis snabbt, varvid ofta självuppvärmning sker, under det att andra, isynnerhet om de äm-

Natriumhypobromitlösningars hållbarhet.

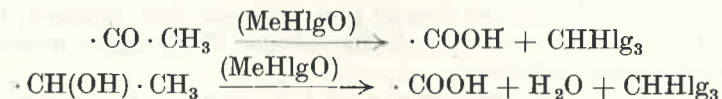
I.

Av *John Palmén*.

Alltsedan C. L. Berthollet år 1785 fick den lyckliga idén att använda C. W. Scheeles upptäckt att klor angriper färger till blekning, hava hypokloritlösningar haft teknisk användning.

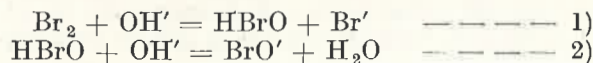
Utspädd kalilut, som behandlats med klor, kallades till eau de Javelle emedan den framställdes vid Quai de Javelle under det att motsvarande natronlut blivit benämnd eau de Labarraque på grund av att A. G. Labarraque beredde bleklut genom att inleda klor i sodalösningar. Efter att B. Courtois upptäckt jod och A. J. Balard brom, hava naturligtvis dessa prövats i avseende på användbarhet för framställning av bleklutar, ehuru de på grund av sin begränsade förekomst och därför högre pris knappast kunna ifrågakomma vid tekniska processer. Om sålunda av halogenernas syreföreningar endast hypokloriter fått användning till blekning, användas dock motsvarande brom- och jodföreningar såsom oxidationsmedel samt för preparatframställning inom organisk kemi. Utom att hypohalogeniterna kunna användas såsom oxidationsmedel i allmänhet, äro de särskilt i tvänne fall specifika reagens.

Såsom *Lieben*¹⁾ visat nedbrytas acetylgrupper liksom även sådana, ur vilka genom dehydrering dylika lätt uppstå, vid inverkan av hypohalogeniter till karboxyler. Vid denna oxidation avspjälkes metylgruppen såsom ett tri-, resp. tetrahalogenderivat och reaktionerna förlöpa enligt följande schemata:

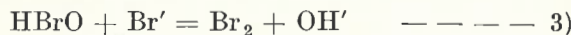


Den andra reaktionen, vid vilken hypohalogeniterna reagera specifikt, är Hofmanns nedbrytning av syreamider. Denna reaktion har måhända ännu allmännare betydelse än Liebens jodoformreaktion. Reaktionsmekanismen är härvid klarställd, varför

nen, som skola oxideras, äro svår- eller praktiskt olösliga i vatten, erfordra lång tid. I dessa senare fall är det av betydelse, att hypobromitöverskottet tilltages så rundligt att reaktionen icke avstannar på grund av hypobromitbrist. Det föreligger visserligen talrika undersökningar över blekvätskors hållbarhet och *H. Kretschmar*³⁾ har särskilt även undersökt hypobromitlösningar i detta avseende, men han har inskränkt sig till sådana, vilka ej fullt nå normalitet i avseende å hypobromit. Då vid oxidationer av organiska föreningar en större koncentration är önskvärd, har jag ansett det av vikt att göra jämförande försök beträffande hållbarheten av mera koncentrerade lösningar, härvid stabiliserande desamma med mycket rundliga alkaliöverskott. Innan jag emellertid går till dessa försök, vill jag emellertid framhålla de slutsatser ovannämnde Kretschmar kunnat härleda för lösningar, vilkas koncentration icke når normalitet. Dessa slutsatser hava även bekräftats av andra forskare.⁴⁾ Vid inverkan av brom på alkali uppstår alltid först hypobromit enligt följande med varandra kopplade jämnviktsreaktioner:



Vid inverkan av en molekyl brom på en ekvivalent alkali bli vanligen icke obetydliga mängder utgångsmaterial bestående på grund av reaktionens reversibla karaktär. Sålunda inverka underbromsyrlighet och bromidjonen redan vid mycket ringa koncentration på varandra under bildning av fritt brom och alkali.



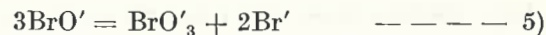
Då underbromsyrlighet får inverka på hypobromit sker bromatbildning enligt följande reaktionslikhet:



Denna reaktion är fullt analog med kloratbildning då underklor-syrlighet oxiderar en alkalihypoklorit, men skiljer sig från denna reaktion genom en c:a 30.000 gånger större hastighetskonstant samt därigenom att den även försiggår med mätbar hastighet i svagt alkaliska lösningar genom hypobromiternas hydrolys.

I starkare alkaliska lösningar äro hypobromiter och hypokloriter ungefär lika beständiga.

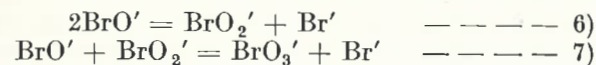
Bromatbildningen formulerar Kretschmar såsom en ternär jonreaktion:



Då emellertid sådana äro tämligen osannolika, kunna vi antingen formulera bromatbildningen helt schematiskt

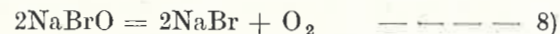


eller såsom kopplade jonreaktioner, med bromitjoner såsom mellanprodukt, av vilka den senare sker med stor hastighet, att däri antagna bromitjoner ej kunna påvisas.

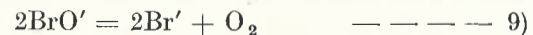


Då bromaterna i förhållande till hypobromiterna äro jämförelsevis beständiga, vilket ex analogia gäller alla halogener utom fluor, och endast i smält tillstånd avgiva syre, bör bromatbildningen såvitt möjligt vid oxidativ användning av hypobromitsyre undvikas. Uppvärmning och större koncentration gynna eo ipso bromatbildning. I vilken mån närvaron av organiska ämnen sedermera katalyserar denna process är svårt att avgöra, men denna undersökning av hypobromitlösningar beständighet inskränker sig till hypobromitlösningar utan tillsatser.

Ehuru bromatbildningen är den övertäggande reaktionen, då hypobromitlösningar förlora sitt hypobromitsyre, förefinnes det emellertid en annan konkurrerande reaktion, som skematiskt kan angivas på följande sätt:



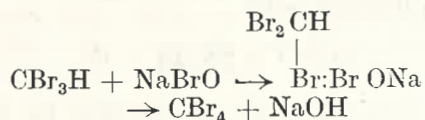
Formulera vi reaktionen såsom jonreaktion, ha vi en reaktion av andra ordningen:



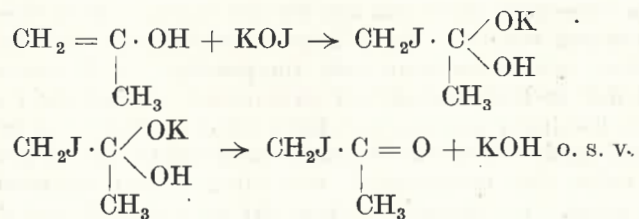
Då molekylärt syre icke har någon inverkan på de organiska föreningar, som undergå bromoformreaktion, är även denna reaktion i ovanstående form onyttig.

Av ovanstående framgår att även alkaliska hypobromitlösningar sönderdelas i tvänne riktningar även utan tillsats av något organiskt ämne, som vid oxidation konsumerar hypobromitsyret. Beroende av den tid oxidationen tager i anspråk måste olika överskott användas och för att utröna vilket överskott, som måste beräknas, hava hypobromitlösningar av olika koncentration, alkaliöverskott och temperatur blivit undersökta. Då det är fördelaktigt vid oxidationer att arbeta i så koncentrade lösningar som möjligt, hava utom c:a halv- och helnormal även dubbel normala lösningar undersökts. Normaliteten avser halva den brommängd, som blivit tillsatt och teoretiskt bör övergå i hypobromit. Praktiskt nå natriumhypobro-

mitlösningarna varken halv-, hel- eller dubbelnormalitet. Vid denna första försöksserie togos stora alkaliöverskott för att utreda om variationer i detta avseende överhuvudtaget giva olika resultat såsom påståtts vara fallet. Då vid oxidation av ämnen innehållande acetylgrupper ofta självuppvärmning inträder ända till 60° à 70°, har hypobromitsönderdelningen även studerats vid olika temperaturgrader. Med anledning av undersökningens praktiska syfte har huvudsakligen blivit fäst vid ett utredande av sönderdelningens förlopp i stora drag, för att av densamma kunna approximativt fastställa de överskott, som äro erforderliga för oxidationer. Såsom redan framhållits, är det möjligt och till och med sannolikt att vissa organiska ämnen eller eventuella mellanprodukter kunde föranleda ökad bromat- eller syrebildning d. v. s. katalysera dessa reaktioner. Emellertid angiva tabellerna naturligtvis endast ett nödvändigt hypobromitöverskott under förutsättning, att oavsedda bireaktioner icke inträffa. Tabellernas användande förutsätter även en viss förhandskänedom beträffande den tid oxidationsreaktionen tager såväl som den temperatur, som reaktionen utvecklar. Överskottet har till följd att vi i egentlig mening icke hava Liebens bromoformreaktion i inskränkt mening, utan en tetrabrommetanreaktion, då bromoformen övergår i tetrabrommetan, varvid *W. M. Dehn*⁵⁾ antager en intermediär additionsförening såsom mellanprodukt:

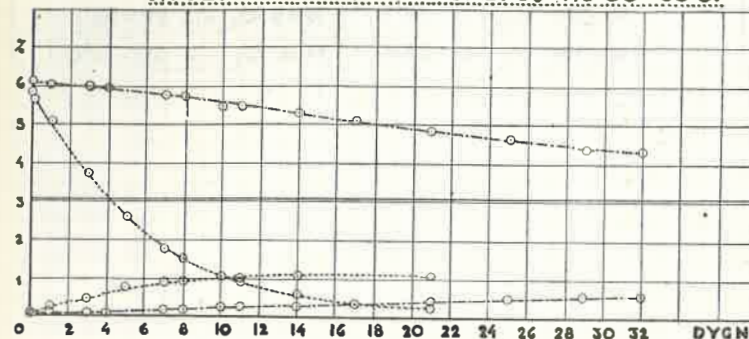


Härned komma vi emellertid in på det rätt otacksamma kapitlet om reaktionsmekanismen för bromoformreaktionen. Egentligen föreligger endast ett förslag att förklara den närmare gången av ifrågavarande reaktion, som jämte oxidation representerar en substitution, och detta förslag härrör från tvänne italienska forskare *Pieronì* och *Tonnioli*.⁶⁾ Dessa forskare antaga att en acetylförening såsom aceton till någon del är enoliserad och att den omättade propenolen adderar hypoiodit och avspjälkar kaliumhydroxid enligt följande schemata:



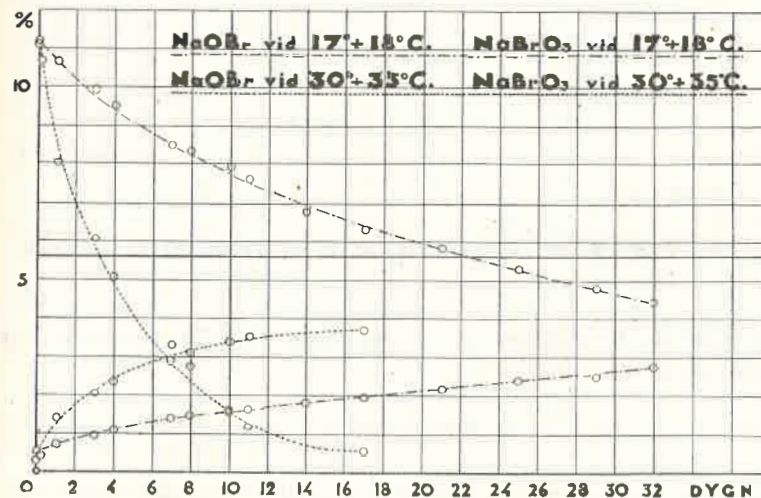
N₂ I 1/2 N. LÖSNING NaOBr + 50% NaOH ÖVERKOTT.

NaOBr vid 17°+18° C. NaBrO₃ vid 17°+18° C.
NaOBr vid 30°+35° C. NaBrO₃ vid 30°+35° C.

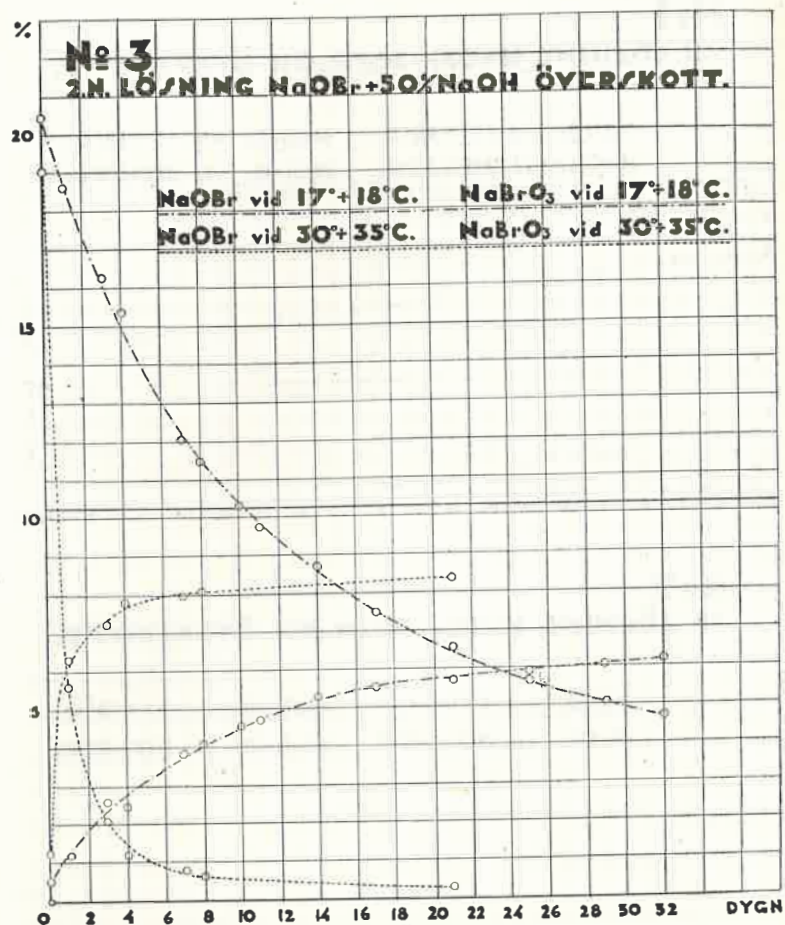


N₂ 2 1 N. LÖSNING NaOBr + 50% NaOH ÖVERKOTT.

NaOBr vid 17°+18° C. NaBrO₃ vid 17°+18° C.
NaOBr vid 30°+35° C. NaBrO₃ vid 30°+35° C.



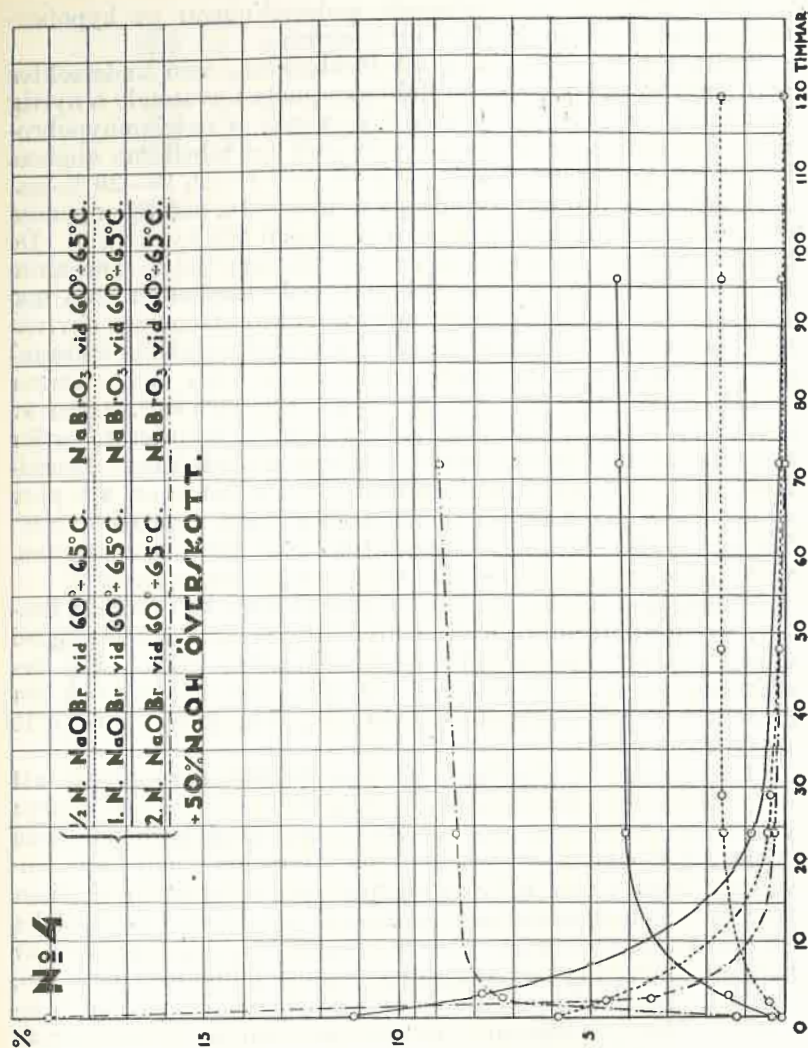
Slutligen verkar kaliumhydroxiden på trijodaceton så att jodoform avspjälkas, varvid karbonylen förvandlas till karboxyl och ättiksyra uppstår. Då i aceton ketoformen är den förhärskande så att enolformen varken optiskt eller analytiskt



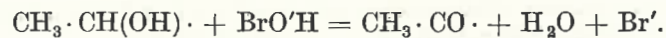
kan påvisas, förutsätter de ovannämnda reaktionerna en snabb inställning av jämvikten



En dylik förekommer icke vid acetättikestern, där dock enolhalten stiger till 7%. Vidare bör observeras att vid denna förklaring kaliumsaltet av underjodsyrligheten icke dissocierar på vanligt sätt. Utom denna bromoformreaktion, som utgör såväl substitution som oxidation, ha vi i fall av överskott hypobromit tetrabrommetanreaktion samt, då icke acetyl utan oxie-



tylgrupp föreligger en om jag så får kalla den förberedande oxidation av följande art:



Då hypobromitlösningarna såsom vi tidigare funnit även undergå självsönderdelning på olika sätt, är det nödvändigt att använda rätt stora överskott och för att kunna beräkna dessa

för olika fall, hava nedanstående undersökningar av hypobromitlösningars sönderdelning blivit gjorda.

Vi ha tidigare framhållit att lösningarna, som undersöktes voro ungefär halv-, hel- och dubbelnormala i avseende å nyttigt bromtillsats, men ej fullt så i avseende å natriumhypobromit. Då halten av natriumhypobromit av tabellerna angivas i % äro ifrågavarande lösningar 5—6, 10—11 och 19—20 %-iga. Alla lösningar äro framställda på samma sätt, nämligen genom att småningom indroppa brom i natronlut väl kyld till 0°. De överskott alkali, som använts äro 50-, 75- och 100 %. Därjämte har för kontrollens skull visats att hypobromithalten nära nog momentant avtager, om natriumhydroxid förekommer i ekvivalent förhållande till tillsatt brom. De sålunda erhållna 4 lösningarna hava sedermera uppbevarats vid 4 olika temperaturer nämligen 17°—18°, 30°—35°, 60°—65° och 90°—95°. Arten av detta arbete påkallade icke användande av termostat, varför temperaturerna varierat inom de uppgivna gränserna. Beträffande den vid tiden 0 angivna halten bör observeras, att prov av lösningen tagits förrän temperaturen stigit mycket över 0°. Sålunda gäller temperaturuppgiften icke för utgångshalten, varken vid serierna för rums- eller förhöjd temperatur.

Lösningarna uppbevarades i mörker ehuru icke i färgade flaskor, sedan kontrollförsök visat att en dylik försiktighetsåtgärd icke märkbart motverkade sönderdelningens gång. För bestämning av hypobromitsyret titrerades de uttagna och för ernående av säkra resultat starkt utspädda proven med n/10 As₂O₃-lösning.

Slutpunkten av titreringen, d. v. s. då lösningen upphör att färga kaliumjodidstärkelsepapper framträder endast med skärpa vid stark utspädning och tillsats av natriumbikarbonat, som nedsätter hydroxyljonkoncentration. I denna analysserie användes konsekvent KJ-Stärkepapper av Kahlbaum/Scherings fabrikat. Totala mängden hypobromit och bromat fastställdes genom att titrera med n/10 tiosulfatlösning efter tillsats av kaliumjodidlösning och ansyrning. Såsom indikator i detta fall, där jod direkt utskiljes, användes 0.5 %-ig lösning av Amylum-solubile (Mercks preparat). Bromatmängden är skillnaden mellan de tvänne analysvärdena.

Granska vi försöksserierna, finna vi att ett större alkaliöverskott än 50 % varken vid vanlig eller förhöjd temperatur i nämnvärd grad ökar hypobromitlösningars hållbarhet. Därför kunna vi basera diskussionen av resultaten på värdena för hypobromitlösningen med 50 % överskott alkali.

$\frac{1}{2}$ n-NaBrO-lösning.

Alkali- överskott	Dygn- Timmar	Temperatur 17—18°.																Diffe- rens
		0	1	2	3	4	7	8	10	11	14	17	21	25	29	32		
0 % { NaBrO	0	5.47	0.41	0.23	0.19	0.19	0.18	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.11
0 % { NaBrO ₃	0	0.17	2.23	6.03	2.36	2.36	2.36	2.36	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31
50 % { NaBrO	0	0.10	—	—	0.10	0.08	0.08	0.12	0.15	0.22	0.22	0.27	0.32	0.40	0.45	0.52	0.55	0.33
50 % { NaBrO ₃	0	5.70	5.58	5.55	5.52	5.41	5.35	5.17	5.11	4.87	4.63	4.57	4.16	3.98	3.86	3.86	3.86	0.78
75 % { NaBrO	0	0.15	—	—	0.15	0.14	0.15	0.17	0.20	0.25	0.25	0.30	0.37	0.40	0.55	0.60	0.62	0.31
75 % { NaBrO ₃	0	5.76	5.64	5.52	5.47	5.29	5.23	5.11	5.05	4.81	4.57	4.45	4.34	4.16	4.04	4.04	4.04	0.78
100 % { NaBrO	0	0.10	—	—	0.12	0.15	0.17	0.25	0.27	0.32	0.35	0.42	0.47	0.50	0.53	0.60	0.65	0.18

Temperatur 30—35°.

Alkali- överskott	Dygn- Timmar	Temperatur 30—35°.																Diffe- rens
		0	2	4	1	3	4	5	7	8	10	11	14	17	21	25	29	
0 % { NaBrO	0	5.94	—	3.50	0.29	0.26	0.08	—	—	—	0.01	—	—	0.01	—	0.00	—	0.11
0 % { NaBrO ₃	0	0.03	1.00	2.38	2.40	2.48	—	—	—	2.49	—	—	—	2.49	—	2.49	—	0.11
50 % { NaBrO	0	5.82	5.64	—	5.05	3.80	—	2.61	1.78	1.48	1.07	0.88	0.59	—	0.26	—	—	1.31
50 % { NaBrO ₃	0	0.05	0.08	—	0.22	0.50	—	0.75	0.90	0.93	1.00	1.00	1.08	—	1.09	—	—	1.31
75 % { NaBrO	0	5.70	—	—	3.98	2.49	2.08	—	1.30	0.90	—	—	—	0.53	—	—	—	0.76
75 % { NaBrO ₃	0	0.15	—	—	0.67	1.13	1.23	—	1.40	1.50	—	—	—	1.58	—	—	—	0.76
100 % { NaBrO	0	5.88	—	—	5.05	3.56	2.91	—	2.25	2.14	1.90	1.78	1.42	1.01	0.65	0.36	—	0.31
100 % { NaBrO ₃	0	0.08	—	—	0.27	0.77	1.00	—	1.18	1.20	1.25	1.28	1.38	1.48	1.60	1.66	—	0.18

Temperatur 60°—65°.

Alkali-överskott	Dygn Timmar	0	1 ½	2	2 ½	4	1	24	29	2	48	3	72	4	96	5	120	Teor. mängd	Differens
0 %	NaBrO	5.94	—	—	0.59	0.26	0.01	—	0.00	—	—	—	—	—	—	—	—	[2.50]	—0.08
	NaBrO ₃	0.03	—	—	2.21	2.35	2.46	—	2.46	—	—	—	—	—	—	—	—	[2.50]	—0.08
50 %	NaBrO	5.82	—	4.57	—	—	0.42	0.33	0.11	—	—	—	—	0.05	0.00	—	—	[2.46]	—0.88
	NaBrO ₃	0.05	—	0.37	—	—	1.55	1.56	1.60	—	—	—	—	1.61	1.63	—	—	[2.46]	—0.88
75 %	NaBrO	5.70	5.52	—	—	—	0.65	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	[2.39]	—0.48
	NaBrO ₃	0.15	0.17	—	—	—	1.91	—	—	—	—	2.06	—	—	—	—	—	[2.39]	—0.48
100 %	NaBrO	5.88	—	—	4.45	—	0.41	—	—	—	—	—	—	0.02	0.00	—	—	[2.49]	—0.08
	NaBrO ₃	0.08	—	—	0.52	—	1.98	—	—	—	—	—	—	2.49	2.49	—	—	[2.49]	—0.08

Temperatur 90°—95°.

Alkali-överskott	Dygn Timmar	0	1 ½	2 ½	3	4	5	6	7	8	9	10	½	12	Teor. mängd	Differens
0 %	NaBrO	5.94	0.40	—	—	0.02	—	—	0.01	—	—	0.00	—	—	—	—
	NaBrO ₃	0.03	2.34	—	—	2.50	—	—	2.51	—	—	2.51	—	—	[2.51]	—0.03
50 %	NaBrO	5.82	0.90	0.07	—	—	0.01	—	0.01	—	—	0.00	—	—	—	—
	NaBrO ₃	0.05	1.28	1.71	—	—	1.72	—	1.72	—	—	1.72	—	—	[2.46]	—0.79
75 %	NaBrO	5.70	1.90	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.00	—	—	—
	NaBrO ₃	0.15	1.56	—	—	—	—	—	2.23	—	—	2.35	—	2.36	[2.41]	—0.20
100 %	NaBrO	5.88	1.96	—	0.71	—	0.37	—	—	—	0.01	—	0.00	—	—	—
	NaBrO ₃	0.08	1.58	—	1.98	—	2.11	—	—	2.39	—	2.41	—	—	[2.49]	—0.16

1-n NaBrO-lösning.

Temperatur 17°—18°.

Alkali-överskott	Dygn Timmar	0	½	1	3	4	7	8	10	11	14	17	21	25	29	32	Teor. mängd	Differens
0 %	NaBrO	10.46	0.17	0.12	0.07	0.07	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	—	—
	NaBrO ₃	0.75	4.78	4.88	4.88	4.88	4.88	4.88	4.88	4.95	4.93	4.93	4.93	4.93	4.93	4.93	[4.42]	—0.22
50 %	NaBrO	11.20	—	10.66	9.95	9.53	8.53	8.34	7.94	7.67	6.77	6.32	5.84	5.29	4.81	4.45	—	—
	NaBrO ₃	0.52	—	0.70	0.93	1.05	1.38	1.46	1.56	1.64	1.78	1.98	2.18	2.38	2.54	2.74	[2.86]	—0.64
75 %	NaBrO	10.46	—	9.99	9.51	9.09	8.58	8.09	7.67	7.43	7.01	6.42	5.76	5.15	4.71	4.49	—	—
	NaBrO ₃	0.37	—	0.50	0.68	0.80	1.00	1.20	1.33	1.40	1.58	1.81	2.06	2.31	2.56	2.79	[2.53]	—0.11
100 %	NaBrO	10.64	—	10.10	9.27	8.80	7.55	7.25	6.71	6.30	5.76	5.52	4.57	4.16	3.80	3.50	—	—
	NaBrO ₃	0.35	—	0.57	0.83	1.08	1.50	1.53	1.68	1.86	2.01	2.21	2.43	2.56	2.66	2.76	[3.02]	—0.61

Temperatur 30°—35°.

Alkali-överskott	Dygn Timmar	0	3	1	3	4	7	8	10	11	14	17	21	25	29	32	Teor. mängd	Differens
0 %	NaBrO	11.00	*0.44	0.38	0.37	0.32	0.23	0.22	0.15	0.14	—	—	—	0.00	—	—	—	—
	NaBrO ₃	0.17	*4.69	4.73	4.72	4.74	4.77	4.79	4.80	4.81	—	—	—	4.84	—	—	[4.65]	+0.02
50 %	NaBrO	11.11	10.70	8.02	6.06	5.05	3.32	2.73	1.60	1.18	—	0.59	—	—	—	—	—	—
	NaBrO ₃	0.27	0.40	1.38	2.06	2.33	2.89	3.09	3.39	3.52	—	3.69	—	—	—	—	[4.45]	—1.03
75 %	NaBrO	11.11	10.70	7.42	5.05	3.86	2.61	2.25	1.54	1.24	—	0.65	—	—	—	—	—	—
	NaBrO ₃	0.22	0.25	1.45	2.28	2.71	3.09	3.19	3.39	3.49	—	3.64	—	—	—	—	[4.44]	—1.02
100 %	NaBrO	10.40	10.10	8.02	**5.35	4.45	3.21	2.79	2.08	1.78	1.24	0.89	—	—	—	—	—	—
	NaBrO ₃	0.42	0.50	1.34	**2.26	2.49	2.96	3.09	3.34	3.44	3.59	3.67	—	—	—	—	[4.02]	—0.77

* Efter 15 min 10.46 resp. 0.75. ** Efter 2 dygn.

Temperatur 60—65°.

Alkali- överskott	Dygn Timmar	Temperatur 60—65°									Teor. mängd	Diffe- rens	
		0	2 ½	3	1	2	3	4	5	6			
0 %	{NaBrO	11.00	—	0.38	0.24	—	0.09	0.01					
	{NaBrO ₃	0.17	—	4.69	4.77	—	4.84	5.28			[4.65]	+0.46	
50 »	{NaBrO	11.11	—	7.80	0.83	—	0.13	0.04					
	{NaBrO ₃	0.27	—	1.45	4.07	—	4.26	4.31			[4.68]	-0.64	
75 »	{NaBrO ₃	11.11	8.02	—	0.23	—	0.00						
	{NaBrO	0.22	1.43	—	4.22	—	4.27			[4.70]	-0.65		
100 »	{NaBrO	10.40	—	7.13	0.25	0.11	—	—	0.01	0.00			
	{NaBrO ₃	0.42	—	1.50	3.93	3.97	—	—	4.46	4.47	[4.40]	-0.35	

Temperatur 90°—95°

Alkali- överskott	Dygn Timmar	Temperatur 90°—95°										Teor. mängd	Diffe- rens
		0	1	1 ½	2 ½	4	5	7	8	9	10		
0 %	{NaBrO	11.00	—	0.37	—	0.04	—	—	—	0.04		0.00	
	{NaBrO ₃	0.17	—	4.61	—	4.70	—	—	4.80		4.98		[4.65]
50 »	{NaBrO	11.11	1.18	—	0.26	—	—	—	0.01	—	0.00		
	{NaBrO ₃	0.27	4.20	—	4.46	—	—	—	4.64	—	4.65		[4.70]
75 »	{NaBrO	11.11	—	0.77	—	—	0.02	—	0.00				
	{NaBrO ₃	0.22	—	4.25	—	—	4.51	—	4.52			[4.70]	-0.40
100 »	{NaBrO	10.40	—	1.18	—	—	—	0.08	—	—	0.01	0.00	
	{NaBrO ₃	0.42	—	3.87	—	—	—	4.43	—	—	4.47	4.47	[4.40]

2n-NaBrO-lösning.

Temperatur 17°—18°.

Alkali- överskott	Dygn Timmar	Temperatur 17°—18°																Teor. mängd	Diffe- rens
		0	¼	2	20	1	3	4	7	8	10	11	14	17	21	25	29		
0 %	{NaBrO	20.87	14.61	0.96	0.23	*0.20	0.17	0.16	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.14	0.13	0.13	0.12	0.12	
	{NaBrO ₃	0.25	2.89	8.85	9.00	*9.00	8.82	8.80	8.77	8.77	8.77	8.77	8.77	8.77	8.75	8.75	8.75	8.75	[8.79]
50 »	{NaBrO	20.45	—	—	—	18.61	16.29	15.34	12.07	11.47	10.28	9.75	8.68	7.49	6.54	5.64	5.05	4.69	
	{NaBrO ₃	0.50	—	—	—	1.20	2.08	2.46	3.82	4.04	4.52	4.72	5.28	5.53	5.68	5.88	6.03	6.16	[6.67]
75 »	{NaBrO	18.55	—	—	—	16.60	13.55	12.07	10.34	10.10	9.69	9.51	7.96	6.42	4.40	3.68	3.09	2.67	
	{NaBrO ₃	1.68	—	—	—	2.33	3.52	4.07	4.67	4.70	4.75	4.77	5.28	5.78	6.43	6.11	5.50	5.60	[7.54]
100 »	{NaBrO	18.55	—	—	—	16.47	12.60	10.52	7.55	7.01	5.94	5.35	4.69	3.98	3.03	2.37	1.84	1.54	
	{NaBrO ₃	1.98	—	—	—	2.71	4.20	4.90	5.91	5.55	4.72	4.37	4.20	4.07	3.89	3.82	3.79	3.92	[7.20]

* 26 timmar ** Resultaten otillförlitliga då NaBrO₃ utkristalliserade.

Temperatur 30°—35°.

Alkali- överskott	Dygn Timmar	Temperatur 30°—35°									Teor. mängd
		0	1	3	4	7	8	14	21		
0 %	{NaBrO	19.91	0.47	0.24	0.23	0.19	0.18				
	{NaBrO ₃	0.75	9.10	9.12	9.14	9.17	9.18			[8.34]	+0.09
50 »	{NaBrO	19.02	5.58	2.61	1.18	0.77	0.59	—	0.29		
	{NaBrO ₃	1.18	6.31	7.24	7.79	7.97	8.04	—	8.35	[7.91]	-0.74
75 »	{NaBrO	19.26	4.74	2.37	1.48	0.83	0.59	—	0.03		
	{NaBrO ₃	1.08	6.69	7.67	8.04	8.32	8.42	—	8.45	[8.13]	-0.76
100 »	{NaBrO	18.72	5.35	2.37	1.18	0.59	0.46	0.00			
	{NaBrO ₃	1.30	6.38	7.49	7.94	8.09	8.10	8.42		[7.92]	-0.80

Temperatur 60°—65°.

Alkali- överskott	Dygn Timmars	0	1	3	24	72		
0 %	{NaBrO	19.91	—	0.42	0.19	0.00	[8.42]	+0.30
	{NaBrO ₃	0.75	—	8.97	9.11	9.47		
50 »	{NaBrO	19.02	—	*3.44	0.29	0.00	[8.05]	+0.31
	{NaBrO ₃	1.18	—	*7.24	8.45	8.92		
75 »	{NaBrO	19.26	**4.51	—	0.09	0.00	[8.15]	—0.98
	{NaBrO ₃	1.08	**6.79	—	8.56	9.05		
100 »	{NaBrO	18.72	—	***3.50	0.01	0.00	[7.92]	—0.30
	{NaBrO ₃	1.30	—	***7.21	8.41	8.92		

* 2 ½ tim.; ** 1 ½ tim.; *** 2 tim.

Temperatur 90°—95°.

Alkali- överskott	Dygn Timmars	0	1 ½	5	8	10	Teor. mängd	Diffe- rens
0 %	{NaBrO	19.91	0.41	*0.04	0.00		[8.42]	+1.83
	{NaBrO ₃	0.75	8.75	*9.10	11.00			
50 »	{NaBrO	19.02	0.95	0.10	0.00		[8.05]	—0.87
	{NaBrO ₃	1.18	8.14		9.32	10.1		
75 »	{NaBrO	19.26	0.62	0.01	0.00		[8.15]	+0.07
	{NaBrO ₃	1.08	8.30	8.76	9.30			
100 »	{NaBrO	18.72	0.61	0.01	0.00		[7.92]	—0.02
	{NaBrO ₃	1.30	8.39	8.71	9.20			

* 4 tim.

Tabellerna visa huru hypobromitmängden av- och bromatmängden tilltager. En kolumn kallad teoretisk mängd anger huru mycket natriumbromat, som kan bildas om hela vid tiden 0 förefintlig natriumhypobromit övergår i natriumbromat. Sönderdelas hypobromitlösningen endast i sådan riktning, bör titrerad bromatmängd med avdrag av en eventuellt tidigare förefintlig men titrimetriskt fastställd bromatmängd överensstämma med den på grund av hypobromitkonsumtionen teoretiskt beräknade mängden.

Uppnår det funna värdet — med beaktande av en tillräcklig marginal för analysfel — icke det teoretiska, häntyder detta på att hypobromit sönderdelas på annat sätt än i bromat. Differenserna hava givits negativt tecken om brist föreligger, plustecken åter om den teoretiska mängden på grund av analysfel eller av annan orsak överskridits. För högre koncentrationer blir analysen särskilt vid högre temperaturer lätt otillförlitlig dels genom att natriumbromat utkristalliserar, dels genom att lösningsmedlet avdunstar. I förra fallet bli bromatvärdena för små i det senare för stora. Brister, som kunna antagas överskrida analysfelen och icke bero av den sistnämnda

orsaken förefinnas för alla koncentrationer i temperaturområdet 30—35°. Vi kunna här sålunda spåra en annan reaktion, som sannolikt representeras av bildning av molekyllärt syre (jämför reaktionsskema 8).

För att giva en åskådligare bild av hypobromitsönderdelningen resp. bromatbildningen hava desamma framställts grafiskt i fyra diagram. N:ris 1, 2 och 3 visa huru de olika koncentrationerna av hypobromitlösningen med 50 % alkaliöverskott förhålla sig vid 17°—18° och 30°—35°. Diagram N:o 4 visa alla koncentrationer vid 60°—65°.

Av den grafiska framställningen finner man utan vidare att lösningarna vid vanlig temperatur avtaga lika mycket på lika tider, men att vid förhöjd temperatur avtagandet är snabbt i början för att sedermera försiggå allt långsammare och långsammare. Under dessa omständigheter är en hypobromitlösning effektivare då den är färsk, varför tiden från framställningen tills lösningen sjunkit till halv styrka, vilken för korthetens skull må kallas »halvvärdstid», vid oxidationer främst måste utnyttjas. Approximativa värden på dessa halvvärdstider kunna lätt erhållas genom interpolering — extrapolering ifrågakommer endast vid den mest utspädda lösningen — från närmast liggande tabell. Ligga titreringarna glest utläsas halvvärdstider lättare grafiskt. Nedanstående tabell återger de grafiskt bestämda halvvärdstiderna för olika koncentrationer och temperaturer.

Temperatur	Koncentration		
	½ n	1 n	2 n
17°—18°	* 53 dygn	23 dygn	10 dygn
30°—35°	100 tim.	84 tim.	20 tim.
60°—65°	6 tim.	5 ½ tim.	0.8 tim.
90°—95°	0.6 tim.	0.5 tim.	0.4 tim.

Även om halvvärdstiderna för de högre temperaturerna endast till sin storleksordning äro bestämda, visa de dock att hypobromitlösningar för snabbt avtaga vid dessa temperaturer. De giva mera en fingervisning att en hypobromitoxidation kan avslutas medels upphettning för att förstöra hypobromitöverskottet. Vidare framgår av tabellen att hypobromitlösningar äro tillräckligt beständiga vid rumstemperatur. Detta gäller även de 2-normala lösningarna, vilka erfordra en tid av 2 veckor för att sjunka till 1-normala. Tabellens viktigaste upplysning är emellertid den att helnormala lösningar inom temperaturområdet 0°—35° hava full tillfredsställande hållbarhet även om en oxidationsreaktion tager dygn i anspråk.

En fortsatt undersökning kommer att främst gälla huru hypobromitlösningar med 2.5, 5 och 10% överskott alkali förhålla

sig likasom och utrönandet av eventuell tillsats av lätt hydrolyserade salt d. v. s. den stabiliserande effekten av en buffer-substans.

Vid utförande av detta arbete var farmaciekandidaten Åke Lydman mig behjälplig. Det är ett nöje att frambära ett uppriktigt tack för den möda och omsorg som min medhjälpare egnade denna tidsödande undersökning.

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. Spl. 7, 218 (1870).

²⁾ Ber. d. deutsch. Ch. Gesellsch. 14, 2725 (1881).

³⁾ Z. Elektroch. 10 [1904] 790.

⁴⁾ A. Skabal: Monatsh. 30, 53 (1909); H. Pauli: Z. Elektroch. 3, 476 (1896/1897).

⁵⁾ J. Am. Soc. 31 [1909] s. 1221 o. 1227.

⁶⁾ Ch. Zentralbl. 1914 I, 522.

* extrapolerat

Deutsches Referat.

Die Haltbarkeit der Natriumhypobromitlösungen.

I.

von John Palmén.

Bei Anwendung alkalischer Hypobromit-Lösungen zur Oxydation von $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot$ — bzw. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot$ — Gruppen tritt die Reaktion oft unter Selbsterwärmung ein, besonders dann, wenn die Verbindungen wasserlöslich sind, wobei die Hypobromite in Bromate übergehen. Dasselbe erfolgt aber auch, wenn die Stoffe in Wasser schwerlöslich sind und die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur eine lange Zeit erfordert. In jedem Falle ist es vorteilhaft, einen ausreichenden Überschuss an Hypobromit zu verwenden. Eine Tetrabrom-methan-Spaltung ist ausserdem einer Bromoform-Spaltung vorzuziehen, weil man in der erstgenannten eine gute Kontrolle darüber besitzt, ob eine oder mehrere Methyl-Gruppen abgespalten werden. Um die Grösse des Überschusses zu bestimmen, ist es von Bedeutung, die Haltbarkeit der Hypobromit-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Konzentrationen zu bestimmen. Zu diesem Zwecke sind Natriumhydroxyd-Lösungen, zu welchen 1,2 bzw. 4 Mol Brom bei 0° zugesetzt worden waren, in bestimmten Zeitabständen auf ihren Gehalt an Hypobromit und Bromat analysiert worden, was durch Titrieren mit $n/10$ Arsenik- und $n/10$ Thiosulfat-Lösungen geschah. Die Untersuchung der Zersetzung von Hypobromit-Lösungen ist auf folgende Temperaturintervalle beschränkt

worben: $17-18^\circ$, $30-35^\circ$, $60-65^\circ$ und $90-95^\circ$. Die zur Stabilisierung der Lösungen angewandten Alkali-Überschüsse waren 50, 75 und 100 Proz. Ausserdem wurde zum Vergleich eine Lösung mit äquivalenten Mengen Alkali und Brom herangezogen, obgleich derartige Lösungen, wie bekannt, einem allzu schnellen Zerfall anheimfallen, um bei langsamer verlaufenden Oxydationen angewandt werden zu können. Weiter geht aus den erhaltenen Tabellen hervor, dass ein grösserer Überschuss als 50 Proz. Alkali den Verlauf der Hypobromit-Zersetzung nicht nennenswert mehr beeinflusst, weshalb die Ergebnisse für diese Lösungen für alle stark alkalischen Hypobromitlaugen gelten. Die Reaktion, die beim Zerfall vorherrscht, findet schematisch folgendermassen ihren Ausdruck: $3 \text{NaBrO} = \text{NaBrO}_3 + 2 \text{NaBr}$, während eine Sauerstoff-Entwicklung nach folgendem Schema: $2\text{NaBrO} = 2\text{NaBr} + \text{O}_2$ bei $30-35^\circ$ spurenweise auftritt.

Für $\frac{1}{2}$, 1 und 2 n Lösungen bei $17-18^\circ$, $30-35^\circ$ und $60-65^\circ$ ist die Zersetzung auch graphisch in 4 Diagrammen dargestellt worden. Nr. 1, 2 und 3 zeigen, wie Hypobromit bei $17-18^\circ$ bzw. $30-35^\circ$ in Bromat übergeht bei einem Ausgangsgehalt von ca. 5, 10 und 20 Proz. NaBrO. (Diese Laugen sind als $\frac{1}{2}$, 1 und 2 normal bezeichnet worden, da sie $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Mole Hypobromit enthalten.)

Die Diagramme zeigen unter anderem, wann der Hypobromit-Gehalt auf die Hälfte seines Wertes gesunken ist. Diese Halbwertszeit ist von praktischer Bedeutung, weil das Erreichen dieses Wertes in vielen Fällen ein starkes Abklingen der Bromoform — resp. Tetrabrom-methan — Spaltung bedingt.

Eine Fortsetzung der Untersuchung wird Hypobromit-Lösungen mit einem geringen Alkali-Überschuss behandeln, ebenso den Einfluss eines Zusatzes leicht hydrolysierbarer Salze, welche durch Pufferwirkung die Hypobromit-Lösungen vielleicht stabilisieren. In jedem Falle hat die Untersuchung festlegen können, dass normale Lösungen im Temperaturgebiet $0-35^\circ$ vol-lauf zufriedenstellende Haltbarkeit besitzen, selbst wenn die Tetrabrom-methan—Spaltung Tage in Anspruch nimmt.

Några undersökningar om enolhalten i acetylacetonserien.

av

Charley Gustafsson.

Inlämnat den 6/6 1933.

Enligt mätningar gjorda av C. Weygand och H. Baumgärtel¹⁾ stiger enolhalten i acetylacetonserien på följande regelbundna sätt:

acetyl-aceton	76.4 %	enol.
propionyl-»	80.2 %	»
n-butyryl- »	83.6 %	»
n-heptoyl- »	93.9 %	»
n-decoyl- »	100.2 %	»

Dessa bestämningar äro utförda enligt K. H. Meyers direkta titrationsmetod. Författarna hava icke själva bestämt enolhalten för acetylaceton, utan använda sig av K. H. Meyers värde, som han erhållit genom indirekt titrering²⁾. Detta värde kan således inte jämföras med de värden, som erhållits genom direkt titrering. Enligt K. v. Auwers och H. Jacobsen³⁾ innehåller acetylaceton 82 % enol och propionylaceton 76 % enol, vilka värden utgöra medeltalet av mätningar utförda både direkt och indirekt. I samband med andra enolundersökningar har författaren genom direkt titrering bestämt enolhalten för tre acetylacetonhomologer, som tidigare inte undersökts i detta avseende.

Resultat: n-valerianyl-aceton	84.4 %	enol.
n-capronyl- »	82.5 %	»
dipropionylmetan	82.0 %	»

¹⁾ B. 62. 574. (1929)

²⁾ B. 45. 2857. (1912).

³⁾ A. 426. 186. (1922).

Den regelbundenhet i serien, som C. Weygand funnit, torde sålunda inte vara riktig, och om man i stället för K. H. Meyers värde på acetylacetons enolhalt använder K. v. Auwers noggrannare värde, kommer serien sannolikt att få följande utseende.

R—CO—CH ₂ —CO—CH ₃	Enol %	Elektrolytisk diss. konst. för R—COOH vid 25 grader.
acetyl aceton.	82	1.86 × 10 ⁻⁵ .
propionyl »	76	1.40 »
n-butyryl- »	83.6	1.55 »
n-valerianyl- »	84.4	1.60 »
n-kapronyl- »	82.5	1.45 »
n-heptoyl- »	93.9	1.37 »
n-dekoyl »	100.2	—

Vid sidan av dessa enolhaltsvärden finnas avrundade medelvärderna för de motsvarande syrornas elektrolytiska dissociationskonstanter, uträknade ur värden från Beilstein. Band I. De variera på samma sätt som enolprocenterna, vilket stöder Claisens regel om enolhalten och substituenternas aciditet. Ett undantag utgör dock n-heptoylaceton.

K. v. Auwers och H. Jacobsen hava³⁾ jämfört de titrimetriska och optiska bestämningsmetoderna för enolhalten. I acetyl-acetonserien funno de, att den optiska metoden ger vida större enolprocenter än den titrimetriska, när man för enolformens specifika exaltation använder de motsvarande O-etrarnas exaltationer. De antogo, att den titrimetriska metoden ger riktiga enolprocenter, och räknade ur dessa värden och preparatens optiska konstanter »normalvärden» för enolformernas specifika exaltation, och fingo för acetylacetonserien i medeltal $E\Sigma = 1.63$. Med användande av detta värde fingo de med den optiska metoden enolprocenter, som i det närmaste överensstämde med de titrimetriska resultaten.

	Enol %		Skillnad
	titr.	optiskt	
acetyl- aceton.	82	84	— 2.
propionyl- »	76	72	+ 4.
3-metyl-acetyl »	33	36	(— 3).
3-etyl- » »	31	29	(+ 2).
3-propyl » »	31	32	(— 1).

Författaren har optiskt undersökt n-valerianylaceton och n-kapronylaceton med användande av K. v. Auwers värde $E\Sigma = 1.63$ för enolformens exaltation och kommit till följande resultat.

³⁾ A: 426. 186. (1922).

	Enol %		Skillnad
	titr.	optiskt	
n-valerianyl-aceton	84.4	76.5	+ 7.9.
n-kapronyl- »	82.5	67.7	+ 14.8.

K. v. Auwers slutsats, att hans optiska bestämningsmetod av enolhalten överensstämmer med den titrimetriska, baserar sig på för få mätningar. I acetylacetonserien med rak kolked växer skillnaden mellan resultaten av de båda metoderna allt mer. De förutsättningar, som optiska metoden bygger på, hålla synbarligen icke streck i detta fall, utan det synes som om den molekylära exaltationen icke vore proportionell med molekylvikten. ⁴⁾

Experimentell del.

n-Valerianylacetone framställdes enligt ⁵⁾ genom att upphetta C-n-valerianylacetättikester med vatten i bombrör. C-n-valerianylacetättikester framställdes enligt ⁶⁾. Denna substans har icke tidigare framställts. Kp. 120°—121°. vid 10 mm. Förbränning: 0.1544 gr. substans. 0.3467 gr. CO₂ · 0.1184 gr. H₂O. C = 61.24 %. H = 8.57 %. Teoretiskt för C₁₁H₁₈O₄ · C = 61.68. H = 8.47.

Det erhållna valerianylacetone renades genom två destilleringar i vacuum. Första destilleringen: Kp 75°—76°. vid p = 12,5 mm. Andra destilleringen: Kp. 72°—73°. vid p = 11 mm.

n-Kapronylacetone framställdes och renades analogt på samma sätt. Kp. 103°—104°. vid p = 24 mm.

Dipropionylmetan framställdes enligt ⁷⁾. Det bildade dipropionylmetanet isolerades genom sitt Cu-salt, som omkristalliserades ur etanol och hydrolyserades med svavelsyra. Kp. 176°—177°.

Preparaten fingo stå fyra dygn varefter de undersöktes. Titringarna gjordes med en 0.0664 molar lösning av Br i med NaBr mättad abs. metanol.

Titring av n-valerianylacetone: 0.1674, 0.2640, 0.2023, 0.1646 gr. substans förbrukade 15.0, 23.65, 18.0, 14.7 ccm. Br-lösning. Detta ger enol % 84.6, 84.5, 84.0, 84.4, i medeltal 84.4 %.

Optisk undersökning: $d \frac{20.0}{4} = 0.9291$. $n \frac{18.7}{D} = 1.45727$.
MR (enol) = 42.44 · MR (experim.) = 41.67 · MR (keto). = 39.17. Enol % = 76.5.

⁴⁾ Jfr. E. Hückel, Z. phys. Ch. A 163, 67 (1932).
⁵⁾ L. Bouveault och A. Bongert. Bull. (3) 27. 1086. (1902).
⁶⁾ L. Bouveault och A. Bongert. Bull. (3) 27. 1038. (1902).
⁷⁾ H. Fischer och E. Bartholomäus. B. 45. 1983. (1912).

Titring av n-kapronylacetone: 0.2221, 0.1934, 0.1585 gr. substans förbrukade 17.70, 15.25, 12.77 ccm. Br-lösning. Detta ger enol % 82.5, 81.5, 83.6, i medeltal 82.5 %.

Optisk undersökning: $d \frac{20.0}{4} = 0.9219$. $n \frac{20.3}{D} = 1.45727$.
MR (enol) = 47.28. MR (experim.) = 46.15. MR (keto.) = 42.79. Enol % = 67.7. Enligt Bouveault och Bongert ⁸⁾ är $d \frac{0}{4} = 0.936$.

Titring av dipropionylmetan: 0.1850, 0.1183, 0.1693 gr. substans förbrukade 17.80, 11.40, 16.30 ccm. Br-lösning. Detta ger enol % 82.1, 82.0, 81.8, i medeltal 82.0 %.

Deutsches Referat.

Einige Untersuchungen über den Enol-Gehalt der Acetylacetone-Serie.

Laut Untersuchung der Herren C. Weygand und H. Baumgärtel ⁹⁾ wächst der Enol-Gehalt der Acetylacetone-Serie mit der Anzahl der Kohlenstoffatomen. Diese Regelmässigkeit der Serie dürfte doch nicht richtig sein. Braucht man den genauen bei K. von Auwers und H. Jacobsen angegebenen Wert des Enolgehaltes für Acetylacetone und Propionylacetone ¹⁰⁾ so wie auch den Wert des Enolgehaltes beim Verfasser angegeben für n-Valerianylacetone und n-Capronylacetone, welcher Wert bei direkter Bromtitrierung erhalten ist, erhält die Serie folgendes Aussehen:

	Enolgehalt %
Acetylacetone	82
Propionylacetone	76
n-Butyrylacetone	83.6
n-Valerianylacetone	84.4
n-Capronylacetone	82.5
n-Heptylacetone	93.9
n-Decoylacetone	100.2

K. von Auwers und H. Jacobsen ¹¹⁾ haben auch den Enolgehalt des Acetylacetone und des n-Propionylacetone optisch festzustellen versucht, und brauchten dabei einen experimentalen

⁸⁾ Bull. (3) 27 1086. (1902).
⁹⁾ B. 62. I. 574.
¹⁰⁾ A. 426. 186.
¹¹⁾ A. 426. 185.

Wert für die spezifische Exaltation, $E\Sigma = 1.63$. Die optischen Messungen gaben ungefähr den selben Wert für den Enolgehalt wie die titrimetrischen Messungen. Der Verfasser hat nun mit dem selben Wert für die spezifische Exaltation den Enolgehalt des n-Valerianylacetone und des n-Capronylacetone optisch festgestellt. Resultat:

	Enolgehalt %
n-Valerianylacetone	77
n-Capronylacetone	68

Der Unterschied zwischen den Resultaten der titrimetrischen und der optischen Methode wächst also für die Acetylacetone-Derivate mit gerader Kohlenstoffkette auf folgende regelmässige Weise:

Acetylacetone	— 2
Propionylacetone	+ 4
n-Valerianylacetone	+ 7.4
n-Capronylacetone	+ 14.5

Dieses deutet an, dass die molekulare Exaltation nicht mit dem Molekulgewicht proportionel ist.

Betraktelse över silikaternas atomstruktur.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets möte den 13 okt. 1933.

av

L. H. Borgström.

Sedan Laues uppseendeväckande upptäckt år 1912 att kristallerna ge diffraktionsspektra vid användande av röntgenstrålar och Braggs banbrytande företag att ur röntgenspektroskopiska mätningar härleda natriumkloridens kristallstruktur har undersökningarna av kristallernas byggnad ivrigt bedrivits. Det har visat sig, att kristallerna kunna betraktas som uppbyggda av atomer, vilka utom av sin atomvikt karakteriseras av ett visst bestämt anspråk på utrymme. Detta senare yttrar sig icke så att varje atom ständigt skulle fordra att för sig disponera en viss volym, så som en viss mängd av en vätska behöver en viss volym, utan atomerna ordna sig på samma sätt, som kulorna i en stapel av olika stora kulor, där varje kula i förhållande till sin radie bidrager till stapelns totalvolym.

Då Bragg grep sig an med att studera silikatkristallernas struktur, gjorde han det främst för att behandla problemet om huru man på bas av röntgenundersökningarna kunde fastställa det inbördes läget av atomerna i en så invecklad strukturbyggnad som silikaternas.

Mineralogerna och kemisterna äro tacksamma för det ljus hans och hans efterföljares undersökningar kasta över denna utomordentligt viktiga mineralgrupps kristallstruktur, ty kunskapen om silikaternas struktur är egnad att betydligt utvidga uppfattningen av silikatmineralens kemi samt bidraga till förståelse av deras egenskaper som jordskorpan vanligaste byggnadsmaterial.

Nyligen har Bragg utgivit en översikt av vad man vet om silikaternas struktur och det är min mening att i dag, huvudsakligen med ledning av densamma, lämna en kort redogörelse för det viktigaste och intressantaste av den nutida kunskapen om silikaternas kristallstruktur.

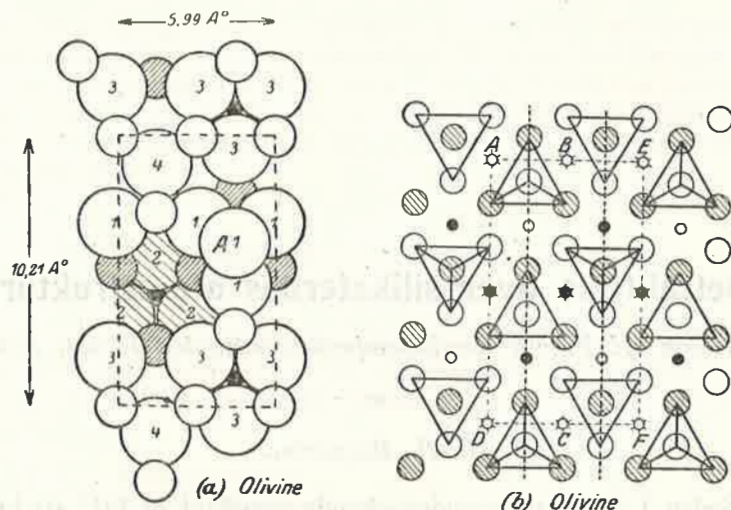


Fig. 1. (a) Strukturen hos olivin enligt Bragg. Stora cirklar syre. Mellanstora magnesiumatomer. Svarta siliciumatomer. (b) Samma struktur skematiserad. Små cirklar äro magnesiumatomer. Silicium finnes i mitten av syretetraederna men synes ej.

En anmärkningsvärd omständighet är, att syret synes spela den viktigaste rollen vid silikaternas uppbyggande. Detta förefaller mindre förvånansvärt, om man betänker, att syreatomerna alltid hos silikaten representera mera än halva antalet av atomerna, medan siliciumatomerna i bästa fall nå upp till omkring 1/5 av atomantalet och andra element visa starkt varierande andelar, varvid de endast undantagsvis nå högre värden; såsom Mg i olivin 2/7 och Al i cyanit 1/4 av antalet atomer. Därtill kommer att syreatomerna äro mycket större än de andra viktiga silikatbeståndsdelarnas atomer. Följande exempel visar syrets andel i ett silikat:

	Atom- radie	Atomens sfer-volym: $\frac{4}{3} \pi r^3$	Å^3	% av alla atomers sammanlagda volym
<i>Olivin</i>	Å	Å ³		
Mg ₂	0.78	1.97	× 2 = 3.94	9.2 %
Si	0.39	0.25	= 0.25	0.6 %
O ₄	1.32	9.63	× 4 = 38.52	90.2 %

På grund härav får man en ganska riktig uppfattning av silikatens struktur om man med Bragg betraktar dem som anhopningar av till varandra lagda syreatomer, i vilkas mellanrum här och var infogas andra atomer.

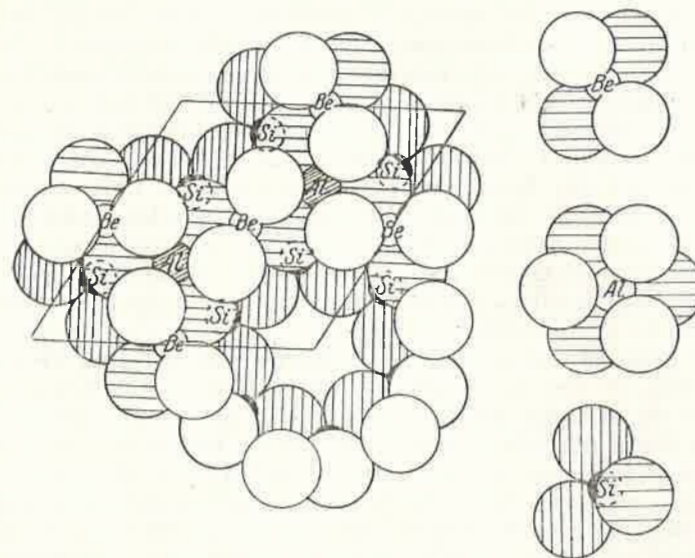


Fig. 2. Strukturen hos beryll, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, och några ur densamma isolerade atomgrupper. De stora cirklarna beteckna syreatomer. Bragg.

Kristallstrukturen karaktäriseras av atomernas läge i förhållande till varandra. Av största betydelse är sålunda avståndet mellan atomerna. Såsom redan framhållits förhåller sig saken i detta avseende så, att som första approximation kan antagas, att atomerna bilda sfärer med bestämd radie. När syreatom gränisar mot syreatom är därför avståndet mellan deras centra omkring 2.7 Å, som Wasastjerna till först visade. Om nu en Si-atom placerar sig mellan fyra syreatomer på sådant sätt, att den ligger i centrum av en tetraeder, i vars hörn syreatomerna befinna sig, en anordning, som just är karakteristisk för silikaten, visar det sig, att härvid icke en utvidgning av systemet äger rum, utan att tvärtom syreatomerna närmas litet till varandra, så att avståndet mellan deras centra sjunker till c:a 2.5 Å. Om Al eller Be inträda på samma sätt förblir avståndet c:a 2.7. Också då Al inträder i centrum av en oktaedrisk anordning av syreatomer, d. v. s. i sexkoordination, förblir avstånden 0—0 ganska nära sitt normala värde. Mg och Fe utvidga under samma omständigheter något litet avståndet 0—0. Syreatomernas avstånd sinsemellan förblir alltså i alla normala fall ungefär detsamma.

Den tetraediska anordningen av syreatomer kring en annan atom beskrives också så, att man säger att denna har koordinationstalet 4, medan den oktaedriska anordningen svarar mot koordinationstalet 6, d. v. s. centrumatomen ligger i mitten av

en oktaeder, i vars spetsar 6 perifera atomer äro placerade. Utom dessa koordinationsstal möta koordinationsstalet 8 rätt ofta, (hos calcium och natrium) medan koordinationsstalen 3, 5, 7, och 12 sällan kommit till användning vid tolkningen av silikatstrukturer och delvis t. o. m. torde behöva bekräftelse.

Intressant är i samband härmed, att erinra om, att Goldschmidt har funnit, att koordinationsstalen i kristallstrukturer i främsta rummet bestämmas av storleksförhållandet mellan centrumatomen och de omgivande atomerna, så att en större centrumatom har större koordinationsstal. Detta koordinationsstal är alltså icke ett slags kemisk valens och bestämmas icke heller av den kemiska valensen.

De kemiska valenserna hos atomerna existera dock även de. En följd av dem är ju att silikatkristallerna äro sammansatta enligt en bestämd kemisk formel. Det har också lyckats att finna deras uttryck i kristallstrukturen. Denna sida av saken har med framgång studerats framförallt av Pauling.

Sedan vi gjort bekantskap med de viktigaste allmänna dragen av silikatens atomstrukturer, skola vi nu gå att studera några speciella fall samt ta del av den nya systematik av silikaterna, som av Machatschki och andra uppställts, och som baserar sig på konstaterandet av olika typer bland silikaternas kristallstrukturer.

Man har, som redan omnämnts, funnit, att Si i silikaten alltid uppträder mellan fyra, tetraedriskt ställda syreatomer. Men någon eller några av dessa atomer kunna samtidigt höra till en närliggande Si-centrumatom. På detta sätt uppkommer ringar eller kedjor av silicium och syre, vilka kunna utveckla sig till ett helt nätverk av siliciumsyre-tetraedrar.

En del av siliciumatomerna i de nämnda tetraedrarna kunna hos de flesta strukturtyperna ersättas av Al-atomer, vilken omständighet gynnat uppkomsten av den mångfald av silikatmineral som existerar. Dessutom kan Al också förekomma utanför tetraedrarna, i vilket fall detsamma uppträder i sexkoordination.

Vi skola nu gå att granska de olika silikattyperna (fig. 3).

Röntgenstrål-undersökningarna ha visat, att man hos ortosilikaterna av tvåvärda metaller t. ex. hos olivin finner siliciumsyre-tetraedrar, vilka i omväxling med metallatomerna sammansätta atomstrukturen. Den enkla tetraedern fig. 3. 1. är alltså en för ortosilikaten karakteristisk byggnadsdel, vilken skriven som kemisk atomgrupp får formeln $(\text{SiO}_4)^{-2}$.

Hos mineralet thortveitit och hos melilitgruppens mineral anträffas silicium uti grupper av s. k. dubbetetraedrar (fig. 3. 2) d. v. s. två silicium-syretetraedrar, vilka hava en syreatom gemensam och därigenom äro bundna vid varandra. Dubbetetraedern kan som syraradikal skrivas $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$.

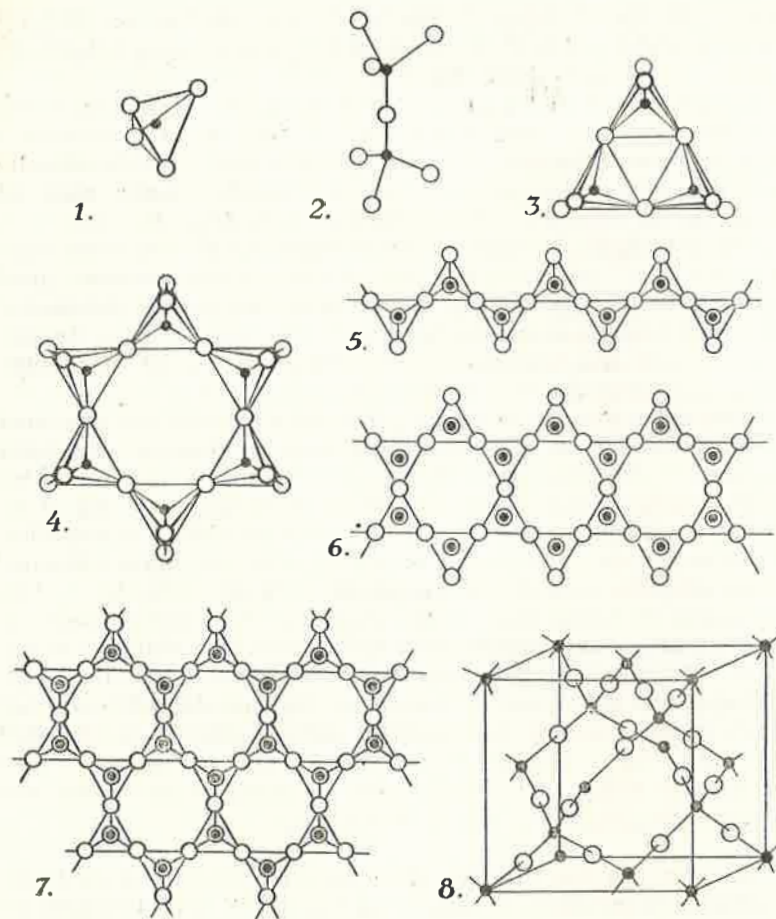


Fig. 3. De olika silikattypernas silicium-syreskelett. 1 Enkel kiselsyre-tetraeder (ortosilikat). 2 Dubbeltetraeder (melilit). 3 Trering (benitoit). 4 Sexring (beryll). 5 Ändlös tetraederkedja (metasilikat). 6 Dubbelkedja (hornblende). 7 Ändlöst nätverk. 8 Rymdgaller (fältspat-typ). Machatschki.

Tre tetraedrar, vilka hava två syreatomer gemensamma med invidliggande kunna ordna sig till tre-ringar med formeln $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{-6}$. Dyliga grupper hava antagits vid förklaringen av kristallstrukturer hos benitoit, Ba Ti (Si_3O_9) .

Sex-ringar, $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{-12}$ karakterisera strukturen hos beryll $\text{Al}_2\text{Be}_3 (\text{Si}_6\text{O}_{18})$ jämför fig. 2 och fig. 3. 4.

Tetraedrar, hos vilka två hörnatomer delas med granntetraed-rarna behöva icke ordna sig till ringar, utan kunna också bilda ändlösa kedjor, såsom studiet av de viktiga pyroxensilikaten

visar. En enkel sådan ändlös kedja kan skrivas $\infty (\text{SiO}_3)^{-2}$ och uppträder hos de flesta av de silikat, som tidigare betecknats såsom metasilikat (jmf. fig. 3. 5.)

Hornblendegruppens mineral ansågos tidigare vara polymorfa modifikationer av samma metasilikat, som också uppträdde i pyroxenform. Emellertid är det nu klarlagt, att hornbländemineralen icke äga pyroxenernas metakiselsyrekedja utan en dubbelkedja, fig. 3. 6, med formeln $\infty (\text{Si}_4\text{O}_{11})^{-6}$.

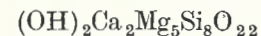
Om ytterligare kiselsyrekedjor anlagra sig till varandra uppkommer ett nätverksplan av silicium-syre-tetraedrar med formeln $\infty (\text{Si}_2\text{O}_6)^{-2}$. Ett sådant nätverksplan karakteriserar de bladigt spjälkande mineralen glimmer, talk, chlorit. Intressant är, att den trådigt fibriga substansen, asbest, har hornblendegruppens ändlösa kiselsyrekedja.

I händelse silicium-syre-tetraedern delar mera än 2 atomer med grann-tetraederna, kan den uppkomna strukturen icke mera få plats i ett plan, utan ett rymdgaller måste uppstå. Den stora, viktiga fältspatgruppen har en dylik byggnad. (fig. 3. 8). Också ren kiselsyra, cristobalit, består av ett sådant rymdgaller. Vi kunna skriva dess formel $\infty (\text{SiO}_2)$. Om var fjärde siliciumatom utbyttes mot aluminium skulle vi få $\infty (\text{AlSi}_3\text{O}_8)^{-1}$. Om varannan Si bytes mot Al fås $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)^{-2}$, en alumokiselsyra. Den envärda »alumokiselsyran» möter hos alkalifältspat t. ex. albit, $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, den tvåvärda hos anortit, $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. Fältspaterna äro karakteriserade av låg specifik vikt och låg ljusbrytning, medan de egentliga ortosilikaterna (med enkel tetraeder) hava hög sp. v. och hög brytningsexponent. Det är därför troligt att nefelin, som ej ännu är undersökt, har formeln $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ och ej $\text{NaAl}(\text{SiO}_4)$.

Insikten om den viktiga roll, som syreatomerna spela i silikatens atomstruktur, är egnad att modifiera uppfattningen av den kemiska formeln för flera silikatmineral i synnerhet för sådana, som bestå av isomorfa blandningar. För att två silikatföreningar skola kunna vara isomorfa med varandra och äga likartad kristallstruktur fordras tydligen framförallt, att de skola äga samma antal av de stora syreatomerna beräknat på strukturens enhets-cell, medan det ej under alla omständigheter är lika noga med antalet kationbildande atomer. I många fall är packningen av syreatomer så tät, att det ej är möjligt att ytterligare införa någon ny atom av med de väldiga syreatomerna jämförbar atomstorlek, utan att spränga hela atomförbandet. Bortlämnandet av en syreatom skulle åter i de flesta fall leda till sönderbrytande av någon av de atomgrupper, som bilda silikatets karakteristiska skelett.

Som exempel på ett resultat av den nya tankegången kan anföras W a r r e n s nya formel för amfibol, närmast för tremolit.

Tidigare skrev man sålunda formeln för tremolit $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$; således som ett metasilikat. W a r r e n fann emellertid genom röntgenundersökning, att formeln bör vara



Han bekräftade också detta resultat genom kemisk analys. Intressant är att både G o s s n e r och K u n i t z vid sina studier oberoende av varandra och av W a r r e n på olika vägar kommit till samma formel och sålunda ytterligare bestyrkt riktigheten av W a r r e n s tankegång.

Det vore intressant att fördjupa sig i utredningen av de uppslag i frågan om isomorf ersättning och om isomorfin inom de olika silikatgrupperna, som kristallstrukturforskningen redan lett till. På detta liksom på angränsande områden har tack vare den nya forskningsmetoden redan stora vinningar ernåtts och nya äro att emotse.

Summary.

The atomic structures of several silicates are now known. The oxygen atoms always form the bulk of these structures. It is the oxygen atoms and their positions which give to the different groups of silicates their characteristics.

Spjälkning av glykoletter med acetylbromid.

av

Conrad Berggårdh.

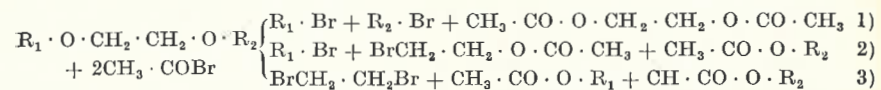
Förberedande meddelande.

(Inlämnat den 27 okt. 1933).

Av *Aschan*¹⁾ föreligger från 1916 försök över etrars spjälkning med acetylbromid i tillsmält rör, varvid bromsubstituerat kolväte och ättiksyreester bildades. Senare har *Lyden*²⁾ enligt samma metod utfört ett stort antal försök såväl med enkla etrar som med en blandning av tvenne sådana. I det senare fallet föreligger till spjälkning tvenne kemiska individer med olika radikaler i grupperna, mången gång en gemensam radikal för dem båda. Av de gjorda försöken har framgått, att etersyrets »bindningsenergi», »Haftfestighet», med olika radikaler är direkt beroende av deras kemiska karaktärer. De erhållna spjälkningsprodukternas talvärden, d. v. s. det molära talförhållandet mellan uppkomna halogensubstituerade kolväteradikaler, ha betraktats som ett mått på radikalernas syreaffinitet.

Föreliggande undersökning har omfattat följande glykoletter: etylbutyl-, etylbenzyl-, etylfenyl-, benzylfenyl-, dibenzyl- och difenylglykoletter ävensom acetal. De i ovan uppräknade etrar ingående radikalerna äro av avvikande kemisk natur. Följden därav är, att varje kolväteradikal för sig har med syre en bindningsfasthet, som är olik den andras, vilket bäst kommer till synes i det entydiga reaktionsförloppet.

Då acetylbromid inverkar på glykoletter förlöper reaktionen, beroende på radikalernas karaktärer i tre riktningar enligt följande schema:



¹⁾ Översikt av Finska Vet. Soc. Förhandlingar Bd. LVIII, 1915—16. Avd. A. N:o 13.

²⁾ Akadem. avhandl. 1925. Finska Kemistsamfundets Meddelanden 1926 sid. 19, 1928 sid. 53, 1929 sid. 19 & 72.

Etylbutylglykoletter + acetylbromid. Etylbutylglykoletter och acetylbromid fingo inverka på varandra i molförhållandet 1 : 2. Samma molförhållande har även kommit till användning i de följande här relaterade försöken. Ur spjälkningsprodukterna erhöles det molära talvärdet 1 : 1.05, som sålunda vore ett uttryck för reaktionshastigheten hos systemet. De anförda talens inversa värden ange följaktligen resp. radikalernas bindningsfasthet och motsvaras denna av talförhållandet 1 : 0.95.

Etylbenzylglykoletter + acetylbromid. På grundvalen av de experimentella resultaten framgår, att det molära förhållandet mellan uppkommen etyl- och benzylbromid är lika med 1 : 2.6. Härvid finnes tvenne konkurrerande radikaler och frigör sig givetvis i övervägande mängd den radikal, som har den större spjälkningslättheten. *Lyden*³⁾ har i ett av sina arbeten »öfver kolväteradikalernas syreaffinitet» för etyl- och benzylradikalerna i en blandning av dietyleter och dibenzyleter med acetylbromid för bindningsfastheten mellan etylgrupp och etersyre samt mellan benzylgrupp och etersyre erhållit talvärdet 1 : 0.102. Man finner sålunda, att bindningsförhållandena mellan dessa radikaler och syre i enkla etrar äro andra än bindningsförhållandena mellan nämnda grupper hos etylenglykoletter.

Etylfenylglykoletter + acetylbromid. Detta försök gav vid handen, att etylradikalen lätt avspjälkes, medan fenylradikalen icke lösgör sig från etersyret. Samma förhållande har vid spjälkning av enkla etrar även konstaterats av *Hoffmeister*⁴⁾ och *Lyden*⁵⁾. Sannolikt tages här syrets hela bindningsförmåga i anspråk för att binda fenylgruppen. Uppspjälkningen av etylfenylglykoletter med acetylbromid inträffade under bildning av etylbromid, β -brometylacetat, fenylacetat och β -fenoxyetylacetat. Etylbromid och fenylacetat bildades i molära förhållandet 1 : 0.477, vilket motsvaras av uttrycket 1 : 2.1 för resp. grupperas bindningsfasthet.

Benzylfenylglykoletter + acetylbromid. På grund av benzylradikalens lätta avspjälkbarhet erhöles vid detta försök ett från det föregående försöket rätt så avvikande resultat. Sålunda lade benzylradikalen i dagen en spjälkningslätthet, som i förhållande till fenoxigruppen motsvarar molära talförh. 1 : 0.22, vilket motsvarar ett bindningsfasthetsförh. 1 : 4.55. En jämförelse mellan benzyl- och fenylgruppernas bindningsfasthetsförhållande kan icke uppställas, enär det som känt ännu icke lyckats någon att spjälka bindningen mellan syre och fenylradikal.

Dibenzyl- resp. difenylglykoletter + acetylbromid. Vid dessa försök visade det sig, att dibenzylglykoletter reagerade med

³⁾ Finska Kemistsamfundets Meddelanden. 1929. sid. 22.

⁴⁾ Ber. 3, sid. 747 (1870).

⁵⁾ Akad. avhandling 1925, sid 77.

acetylbromid så gott som fullständigt i det att benzylbromiden utgjorde 95.34 % av det teoretiska, medan difenylglykolet under ungefär samma tid och temperatur gav 47.88 % etylenbromid. I det senare försöket gick reaktionen enligt den i början uppställda spjälkningslikheten 3).

Acetal + acetylbromid resp. benzoylbromid. Med acetal utfördes tvenne försök, det ena med acetylbromid som spjälkningsmedel det andra med benzoylbromid. Då härvidlag så olika tidsrymder förekomma, kan en jämförelse av ifrågavarande agentiers aktivitet föga anställas. Att acetylbromid äger en större reaktionsförmåga visade sig av, att denna utan uppvärmning reagerade med acetal, vilket icke i samma grad inträffade med benzoylbromid.

Sammanfattning.

Resultaten av undersökningarna ådagalägga, att man, genom att kombinera olika radikaler, med etylenglykol, kan vid spjälkning med acetylbromid erhålla talvärden, som direkt ange radikalernas spjälkningslättheter. Sålunda har förf. härvidlag för etyl-, butyl- och benzylradikalerna erhållit för spjälkningslättheten följande molära talvärden:

C ₂ H ₅ —	1
C ₄ H ₉ —	1.05
C ₆ H ₅ · CH ₂ —	2.6

Experimentell del.

I. Etylbutylglykolet + acetylbromid.

Etylbutyletylenglykolet framställdes från glykol i det mononatriumföreningen kokades några timmar med etyljodid, då monoetyler av glykol erhålles. Denna behandlades med natriumalkoholat, varefter alkoholen omsorgsfullt under vätsgasström avlägsnas. Därefter tillfördes butyljodid i molära mängder. Blandningen upphettades på vattenbad i 4—5 timmar och destillerades, då en klar vätska erhöles. Kp. 160—162°.

Analys: 0.145 gram substans underkastades förbränning, varvid erhöles 0.350 g CO₂ och 158 g H₂O.

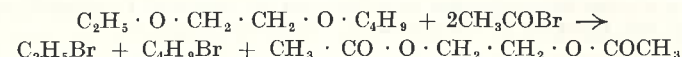
C	funnet 65.83 %	ber. 65.75 %
H	» 12.1 %	» 12.33 %

14 g etylbutylglykolet och 23.2 g acetylbromid (molförhållande 1 : 2) upphettades i tillsmält rör i bombugn under 8 tim. tid vid 110° C. Reaktionsmassan hade antagit en mörk färg, vilket tydde på att en reaktion försiggått. För att undvika substansförlust avkyldes röret före öppnandet och destillerades i vanlig destillationskolv mycket långsamt.

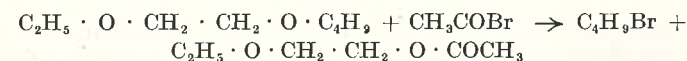
Fraktion I	— 85°	= 6.7 g
» II	85°—170°	= 14 »
» III	170°—200°	= 12.7 »
		<u>33.4 g</u>

Destillationsförlusten utgjorde 3.8 g, och bestod av sönderdelningsprodukter, som stannade i kolven i form av en förkolnad massa. De tre fraktionerna underkastades analys, och undersöktes varje fraktion med avseende å oförändrad acetylbromid, halogen och ester. Acetylbromid bestämdes sålunda, att en avvägd mängd försatt med vatten titrerades med alkoholisk kalilösning med fenolftalein som indikator. Halogenbestämningen utfördes enligt Carius och bestämning av ester försiggick på vanligt sätt genom förtvålning med alkali.

Med beaktande av de funna reaktionsprodukterna beräknas reaktionen förlöpa enligt följande formler:



och



varav följer, att en bestämning av bildad etyl- och butylbromid, ävensom etylenglykoldiacetat och etylenglykolacetat-monoetyler giver en bild av reaktionsförloppet. Men då syftet med dessa undersökningar är att såvitt möjligt erhålla exakta värden för bindingsfastheten mellan radikaler och syre, har huvudvikten koncentrerats till att bestämma de med radikalerna uppkomna spjälkningsprodukterna.

Analys av fraktion I.

a) Bestämning av oförändrad acetylbromid. 0.325 g av fraktionen försattes med vatten och titrerades med 0.136 n alkoholisk kaliumhydroxidlösning, varvid åtgick 9.4 ccm. Den motsvarande acetylbromidmängden är 0.07858 g, vars halt i fraktionen är 24.18 %.

b) Bestämning av halogen enligt Carius. 0.191 g substans gav vid analys 0.281 g silverbromid, av vilken den i fraktionen förefintliga acetylbromiden motsvarar 0.0705 g AgBr. Återstoden 0.2105 g AgBr motsvarar 0.1291 g etylbromid, vars halt i fraktionen är 67.59 %.

c) Förtvålning. 0.225 g substans förbrukade vid förtvålning 10.59 ccm 0.136 n alkoholisk KOH-lösning, varav den förefintliga acetylbromiden förbrukade 6.88 ccm och etylbromiden 3.67 ccm. Återstoden 0.04 ccm KOH-lösning är till volymen praktiskt taget så ringa, så man knappt torde behöva fästa något avseende därvid.

Analys av fraktion II.

a) Bestämning av oförändrad acetylbromid. 0.185 g av fraktionen avvägdes och försattes med vatten. Till neutralisering åtgick 6.4 ccm 0.136 n alkoholiskt kali. Mot denna volym svarar 0.0535 g acetylbromid, vars halt sålunda utgör 28.92 %.

b) Bestämning av halogen enl. Carius. 0.172 g av fraktionen gav 0.179 g silverbromid, varav 0.0759 g härrör ur i fraktionen förefintlig 0.0497 g acetylbromid. Återstoden utgör 0.1031 g AgBr, som beräknas motsvara 0.0736 g butylbromid eller 42.79 % av fraktionen.

c) Förtvålning. 0.294 g substans förbrukade vid förtvålning 18.29 ccm alkoholisk kaliumhydroxidlösning. Därav åtgick 10.17 ccm till att förtvåla förefintlig acetylbromid och 6.75 ccm till butylbromid. Återstoden 1.37 ccm alkali motsvarar 0.0216 g glykolacetat-monoetyl-eter, vars halt i fraktionen sålunda är 7.35 %.

Analys av fraktion III.

a) Denna fraktion innehöll icke acetylbromid, enär vid tillsats av en droppe alkoholisk kaliumhydroxidlösning till ett prov av fraktionen, rödfärgning icke inträffade.

b) En halogenbestämning enligt Carius företogs även med denna fraktion, men erhöles icke ett spår av bromid.

c) Utgående från att denna fraktion enbart innehåller etylenglykoldiacetat togs därav 0.2735 g substans till förtvålning varvid 16.67 ccm 0.136 n alkoholisk KOH-lösning förbrukades. Halten glykoldiacetat utgör sålunda 60.51 %.

Ur ovanstående analytiska data framgår att fraktion I innehåller etylbromid och fraktion II butylbromid i följande mängder:

C ₂ H ₅ Br	4.529 g
C ₄ H ₉ Br	5.99 »

I enlighet med dessa slutprodukter erhålles det för spjälkningens förlopp karaktäristiska molförhållandet 1 : 1.05, som skulle ange det exakta förhållandet mellan reaktionshastigheterna. Det inversa värdet 1 : 0.95 skulle i detta fall motsvara radikalernas bindningsfasthet.

II. Etylbenzyletylenglykol + acetylbromid.

Mononatriumglykol och etyljodid i molförhållandet 1 : 1 upphettades på vattenbad i 4 tim. Den uppkomna monoetylföreningen av glykol behandlades med natriumalkoholat, varefter alkoholen omsorgsfullt avlägsnades under vätsgasström. Natriumglykolmonoetylföreningen försattes med den erforderliga mängden benzylklorid och upphettades på vattenbad 4—5 timmar, då så gott som genast en häftig reaktion inträffade. En klar vätska erhöles. K_p 240°—42°.

Analys: 0.164 g substans gav vid förbränning 0.445 g CO₂ och 0.1269 g H₂O

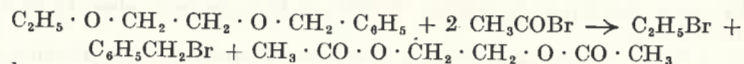
C	funnet 74 %	ber. 73.33 %
H	» 8.6 %	» 8.89 %

För försöket avvägdes 11.4 g etylbenzylglykolet och 15.65 g acetylbromid och upphettades i tillsmält rör under 10 timmars tid vid 92°. Före rörets öppnande avkyldes det omsorgsfullt för att undvika förlust av etylbromid. Vid destillationen, som skedde mycket långsamt, hölls förlaget till fraktion I i köldblandning.

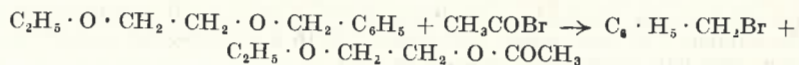
Fraktion I till	150° = 7.8 g	
» II 150°—180°	= 5.3 »	
» III 180°—225°	= 10.4 »	Destillationförlusten 3.55 g.
	23.5 g	

De olika fraktionerna upptogs med avseende å de i dem ingående föreningarna, så att fraktion I innehåller oförändrad acetylbromid och etylbromid, fraktion II möjligen benzylbromid, glykoldiacetat och framför allt glykolacetat-monoetyleter (K_p 158°), samt fraktion III samma föreningar, som ingå i fraktion II, förutom glykolacetat-monoetyleter.

Reaktionen anses förlöpa enligt följande reaktionslikheter:



och



Analys av fraktionerna.

a) Bestämning av oförändrad acetylbromid.

Fraktion II. 0.257 g försattes med vatten och erfordrade för att neutraliseras 3 ccm 0.136 n alkoholisk KOH-lösning. Detta motsvarar 0.025 g acetylbromid, vars halt sålunda utgör 9.73 %.

Fraktion III. 0.265 g försattes med vatten och färgades röd redan vid tillsats av en droppe alkali, vilket tyder på, att fraktionen icke innehåller oförändrad acetylbromid.

b) Bestämning av halogen enligt Carius. Fraktion I försattes småningom med vatten, tvättades och avseparerades. Den erhållna bromiden hölldes i ett 10 ccm cylinderglas med 0.1 ccm gradering och intog den tunga vätskan volymen 1.6 ccm, vilken uträknad i gram utgör 2.29 g, sp. v. 1.431. Halogenbestämningen gav till resultat 100 % substans.

Fraktion II. 0.198 g substans gav vid analys 0.1035 g silverbromid, varav den i fraktionen förefintliga acetylbromiden 0.01926 g motsvarar 0.0294 g AgBr. Återstoden 0.074 g AgBr beräknad med avseende å benzylbromid motsvarar 0.06746 g eller 34.07 %.

Fraktion III. Av fraktionen togs 0.187 g, som vid analys gav 0.149 g silverbromid. Då denna fraktion icke innehåller acetylbromid, motsvarar silverbromiden 0.13565 g benzylbromid, eller 72.54 %.

c) Förtvålning. Fraktion II 0.241 g förbrukade vid förtvålning 16.22 ccm 0.136 n alkoholisk KOH-lösning. Härav åtgick till förtvålning av förefintlig acetylbromid 2.8 ccm och till benzylbromiden 3.53 ccm. Återstår 9.89 ccm, som motsvarar 0.1775 g etylenglykolacetat-monoetyleter; vars halt sålunda motsvarar 48.86 %.

Fraktion III underkastades samma förtvålning och erhöles för glykoldiacetathalten värdet 23.15 %.

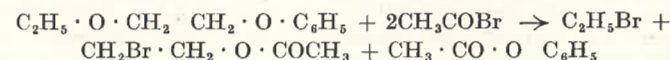
Enligt ovanangivna analysresultat bildas etylbromid 2.29 g och benzylbromid 9.35 g. Beräknas molförhållandet mellan bromiderna så följer, att mot 1 mol etylbromid svarar 2.6 benzylbromid, vilket skulle giva vid handen att benzyradikalens spjälkningslätthet vore 2.6 gånger större. För bindningsfastheten fås uttrycket 1 : 0.38.

III. Etylenglykoetylfenyleter + acetylbromid.

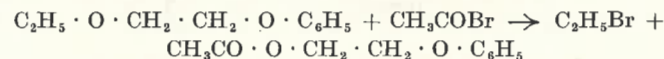
En blandning av 13.8 g etylenglykoetylfenyleter och acetylbromid i molförhållandet 1 : 2 upphettades i tillsmält rör 11 tim. vid 130°. För att etylbromid icke skulle gå förlorad avkyldes bombröret före öppnandet, liksom också I fraktionens förlag. Vid destillation upptogs följande fraktioner:

Fraktion I till	150° = 3.46 ccm = 4.95 g
» II 150°—185°	= 3.15 g
» III 185°—265°	= 8.2 »

I detta system går reaktionen enligt likheten:



och



Fraktion I, som huvudsakligast innehöll etylbromid, försattes droppvis med avkyllt vatten och tvättades samt hölldes i ett cylinderglas och kunde man vid avläsning anteckna 3.46 ccm eller 4.95 g etylbromid,

sp. v. 1.431. Av halogenbestämningen framgick att absolut ren etylbromid förelåg.

Fraktionerna II och III analyserades med avseende å oförändrad acetylbromid, fenylacetat och β -brometylacetat. Här bildas även fenoxietylacetat, $C_6H_5OCH_2CH_2OCOCH_3$, vars halt på grund av svårigheten att isolera densamma icke angivits. Däremot har huvudvikten fäst vid de totala mängderna etylbromid och fenylacetat, vilkas relativa talvärden till varandra äro ett uttryck för reaktionshastighetsförhållandena.

a) Bestämning av oförändrad acetylbromid.

Fraktion II. 0.271 g försattes med vatten och titrerades, varvid till neutralisation åtgick 2.4 ccm 0.10638 n alk. KOH-lösning, som motsvarar 0.01385 g acetylbromid, av vilken förening fraktionen följaktligen innehåller 5.11 %.

Fraktion III var helt och hållet fri från acetylbromid.

b) Halogenbestämning enligt Carius. Fraktion II. 0.239 g av substansen gav vid analys 0.094 g silverbromid. Av denna kvantitet beräknas 0.0186 g motsvara fraktionens halt av oförändrad acetylbromid. Återstoden 0.0761 g silverbromid motsvarar 0.06765 g β -brometylacetat, vilken utgör 28.31 %.

Fraktion III. Ur 0.1765 g erhöles 0.039 g AgBr, som motsvarar 0.03467 g β -brometylacetat, vars halt i fraktionen därför utgör 19.64 %.

c) Förtvålning. Fraktion II. 0.2435 g förbrukade vid förtvålning 14.8 ccm alkoholisk KOH-lösning, varav till i fraktionen förefintlig oförändrad acetylbromid åtgår 1.9 ccm. Till β -brometylacetat beräknas åtgå 7.76 ccm. Återstoden 5.14 ccm beräknas motsvara 0.0744 g fenylacetat, vars halt i fraktionen sålunda blir 30.55 %.

Fraktion III. 0.278 g förbrukade vid förtvålning 10.8 ccm alkoholisk KOH-lösning. Av denna volym beräknas till β -brometylacetat åtgå 6.15 ccm och återstoden 4.65 ccm till förefintligt fenylacetat. Den användade volymen alkali motsvarar 0.0673 g fenylacetat. Fraktionens totala fenylacetathalt utgör alltså 24.21 %.

De i föreliggande fraktioner viktiga substansmängdernas totala viktsförhållanden äro: etylbromid 4.95 g, fenylacetat 2.9475 g, och deras molära viktsförhållanden $C_2H_5Br : CH_3COOC_6H_5 = 1 : 0.477$.

De i föreliggande fraktioner ingående substansernas molära viktsförhållanden äro: $C_2H_5Br : CH_3COOC_6H_5 = 1 : 0.477$, varav med önskvärd tydlighet framgår, att reaktionshastigheterna i förevarande fall skulle förhålla sig till varandra som ovannämnda tal, medan återigen för bindingsfastheten fås 1 : 2.1.

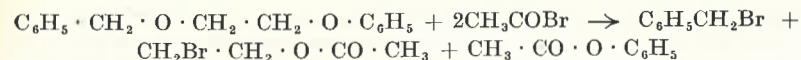
IV. Etylenglykolbenzylfenyleter + acetylbromid.

Etylenglykolbenzylfenyleter framställdes från etylenmonobromhydrin och natriumfenolat och kokades i 5 timmar. Den uppkomna monofenyletern av etylenglykol kokades med natriumalkoholat, varpå den bildade alkoholen ytterst noggrant avlägsnades med tillhjälp av vätskeström. Till den på detta sätt erhållna torra massan sattes sedan benzylklorid i ringa överskott, då en häftig reaktion nästan genast inträffade. Blandningen upphettades på vattenbad i 6 timmars tid. Fina nålformiga kristaller med smp. 38—39° bildades. Vid förbränningsanalys erhöles följande värden:

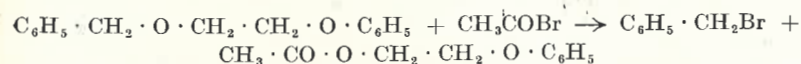
C	funnet 79.82 %	ber. 78.9 %
H	» 6.82 %	» 7.02 %

21.8 g etylenglykolbenzylfenyleter och 23.3 g acetylbromid (molförh. 1 : 2) sattes i bombrör som, för att undvika luftens fuktighet, omedelbart tillsmältes och upphettades 5 timmar vid 120° C.

Reaktionen förlöper enligt följande schema:



och



Med beaktande av de uppkomna substansernas kokpunkter uppdelades reaktionsmassan i tvenne fraktioner:

I till	185° =	18.37 g
II	185° — 220° =	8.6 »
		26.97 g

Destillationsförlusten är här stor, 17.51 g, vilket härrör av, att i kolven ännu vid 220° fanns en tjockflytande massa, vilken icke överdestillerade och följaktligen bestod av etylenglykolbenzylfenyleter. En förlust är härvid oberoende av en kvantitativ undersökning av reaktionsförloppet, enär de bildade och av intresse varande produkternas mängder vid fraktioneringen tillförlö övergå och möjliggöra sålunda en beräkning. Då fraktion I endast kunde innehålla acetylbromid tillsattes vatten, varefter man reolan på lukten kunde konstatera förekomsten av ättiksyra.

Analys av fraktion II.

a) Bestämning av oförändrad acetylbromid. 0.1814 g substans behandlades med vatten och erfordrade för neutralisation 2.1 ccm 0.10638 n alkoholisk kaliumhydroxidlösning. Denna motsvarar 0.0137 g oförändrad acetylbromid, av vilken fraktionen följaktligen innehåller 7.55 %.

b) Bestämning av halogen enl. Carius. 0.3107 g gav vid analys 0.123 g AgBr och motsvarade den i fraktionen ingående acetylbromiden 0.0358 g AgBr, då den återstående mängden AgBr utgör 0.0872 g. Mot denna svarar 0.0812 g benzylbromid eller beräknad i procent 26.13.

c) Förtvålning. 0.2762 g av fraktionen förbrukade 7.55 ccm 0.10638 n alk. kalilösning. Till förtvålning av förefintlig acetylbromid åtgår 3.19 ccm 0.10638 n alkali och till benzylbromiden 3.96 ccm. Den återstående volymen 0.38 ccm motsvarar 0.0065 g fenylacetat, vars halt i fraktionen sålunda är 2.35 %.

I likhet med föregående försök fästes även här huvudvikten vid bildad benzylbromid och fenylacetat. Men eftersom det föreligger en större mängd benzylbromid än fenylacetat i fraktion II existerar även föreningen fenoxietylacetat i betydande mängd. För att undvika denna ester i fraktion II upptogs bromiden och fenylacetatet inom ovan angivna temperaturgränser. Detta fenoxietylacetat, kp. 241—243°, kvarstannade i kolven dels på grund av svårigheten att överdestillera den, dels för att det låg i förf.s intresse att endast analysera benzylbromid och fenylacetat. De totala mängderna benzylbromid och fenylacetat äro:

benzylbromid	1.15 g
fenylacetat	0.203 »

På grund härav kan för dessa reaktionsprodukter erhållas talvärden, vilka skulle uttrycka reaktionshastigheten i systemet. Reaktionshas-

tigheterna skulle förhålla sig till varandra som 1 : 0,22. För bindingsfastheten mellan fenoxi- och benzygruppen existerar följaktligen relationen 1 : 4,55.

* * *

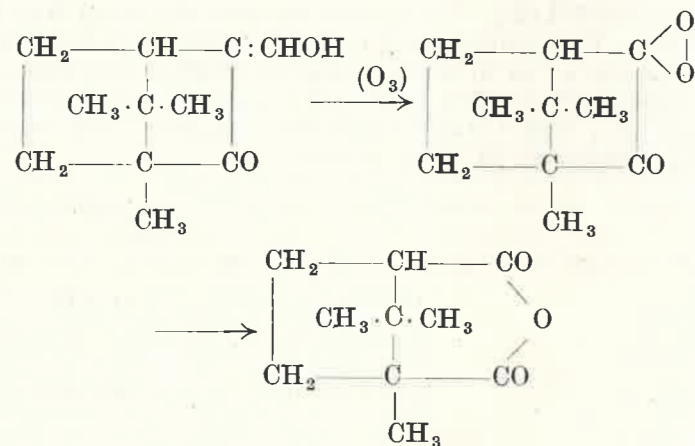
.Då undersökningarna beträffande reaktionshastigheterna ännu icke genom dessa försök äro metodiskt genomförda fortsättes arbetet för att om möjligt klarlägga även denna omständighet. Helsingfors, Universitetets kem. lab., den 27 okt. 1933.

Om oximetylenkamfer och dess etrars oxidation med ozon.

Av

John Palmén.

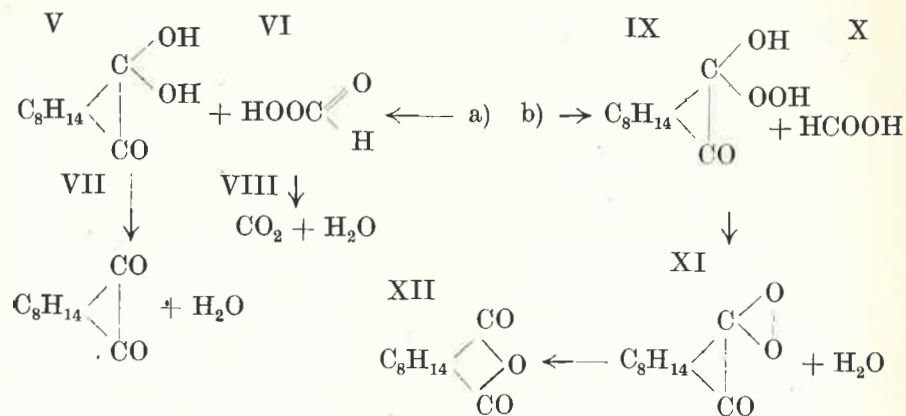
Då oximetylenkamfer underkastas behandling med ozon, spjälkes densamma i kamferkinon och kamfersyreanhydrid¹⁾. Härvid förklarades den senare reaktionen i likhet med den spjälkning som kamfenet²⁾ vid ozonbehandling undergår såsom en omlagring av en intermediärt bildad peroxid.



För att klarställa huruvida ketonspjälkningen är den förhärskande eller om omlagringen med ringutvidgning överväger, hava nya kvantativt anlagda försök anställt dels med oximetylenkamfer, dels även med dess metyl- och etyletrar. Resultatet av denna undersökning visar att den omlagrande spjälkningen, som redan vid oximetylenkamfer förhärskar, är allena rådande för såväl metoxi- som etoximetylenkamfer. Genom att

¹⁾ *John Palmén*: Bidrag till kännedom av ozons oxiderande inverkan på semicykliska dubbelbindningar. Finska Kemistsamfundets Meddel. XXXVIII N:ris 3 o. 4, 1929.

²⁾ *Harries och Palmén*: Ber. 43, 1432 (1910).



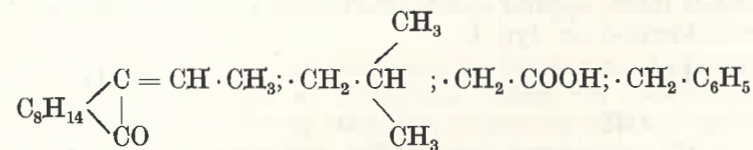
Oximetylenkamfer (I) anlagrar ozon under bildning av mclonid (II), som såsom termodynamiskt labil övergår i ett stabilare system, isozoniden (III). Denna är emellertid känslig för vatten och hydrolyseras av de ringa kvantiteter, som isättikan alltid innehålla. Dessutom ökas vattnet sedermera genom reaktioner, som äro vattenavspjälkande. Eterhydrolysen ger en osymmetrisk dioxiförening, som vi för enkelhetens skulla benämna dioxiperoxid (IV). Oximetylenresten har genom hydrolysen erhållit en andra hydroxylgrupp och avspjälkar därför vatten under bildning av en formylradikal. Endast symmetriska dioxiperoxider äro beständiga, varför en spjälkning av den i detta fall mycket osymmetriska dioxiperoxiden omedelbart inträffar. Är hydrolyshastigheten större vid kamferresten (skema a)) erhålla vi kamferkinonhydrat (V) och myrsyra (VI). Dessa avspjälka vatten och övergå i kamferkinon (VII) och koldioxid (VIII). Om däremot hydrolyshastigheten är större vid formylresten (skema b)) uppstår en peroxidhalv-acetal av kamferkinon (IX) och myrsyra (X). En vattenavspjälkning hos den förra ger en monomer kamferkinonperoxid (XI), som omlagras i ett stabilare system kamfersyreanhydrid (XII).

Vi stå sålunda även vid den hydrolytiska spjälkningen inför samma intramolekylära peroxidomlagring, som tidigare förklarar kamfersyreanhydridens uppträdande liksom även dimetylnorkamfolidens uppkomst vid kamferens ozonolys.

De experimentella resultaten av oximetylenkamferens ozonisering visa att den ringutvidgande reaktionen något överväger ketonspjälkningen. Härav kan slutas att under de förhandenvärande reaktionsbetingelserna, d. v. s. främst användande av isättika såsom lösende och spjälkande medel, hydrolyshastigheten är större vid formyl- än vid kamferresten. Förrän vi emellertid

övergå till oximetylenkamferens etrar, skola vi granska huru andra föreningar av metylenkamfer förhålla sig vid ozonbehandling.

Av de fyra derivat, som blivit undersökta i sådant avseende av *Rupe* och *Iselin*⁵⁾ samt *Rupe* och *E. Burckhardt*⁶⁾ är det endast en, d. v. s. benzylmetylenkamfer, som vid ozonidspjälkning utom kamferkinon även ger kamfersyra. De övriga metyl- och isobutylmetylenkamfer samt metylenkamferättikssyra visa alla enbart ketonspjälkning. Visserligen avvika försöksbetingelserna för dessa spjälkningar från dem, som blivit använda vid behandling av oximetylenkamfer och dess etrar såväl beträffande lösningsmedel som sättet att sönderdela ozoniderna, men det oaktat måste väl ketonspjälkningen anses vara förhärskande för de nämnda substituenterna, vilka alla utgöras av enkla eller substituerade kolceder.



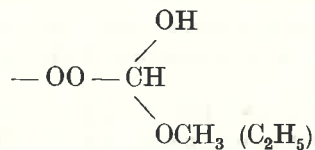
Kamfersyran vid de nämnda ozonidspjälkning har därför betraktats såsom en sekundär produkt, vilken uppkommit genom ozons oxiderande inverkan på kamferkinon.

För att visa att kamferkinon åtminstone i isättikelösning är resistent mot ozon, underkastades en 10 %:ig lösning därav i isättika ozonbehandling 25 timmar. Genom kolorimetrisk analys var det lätt att konstatera att kinonhalten icke nämnvärt avtager. Kamfersyreanhydriden är därför en primär spjälkningsprodukt, även om man måste förklara dess uppkomst genom en intramolekylär omlagring.

Underkastas oximetylenkamferens metyl- och etyleter ozonbehandling, uppträder högst spår av kamferkinon såsom spjälkningsprodukt. Den ringutvidgande reaktionen är för dessa derivat allennärådande reaktion, och orsaken härtill kan icke vara någon annan än att hydrolysis vid oximetylenresten försiggår lättare då hydroxylen ersatts av en met- resp. etoxigrupp. Jämföra vi den dioxiperoxid, som uppkommer ur oximetylenkamfer med dem, som härleda sig från dess etrar, finna vi att endast den förstnämnda uppvisar två hydroxyler vid metylenkolatomen. Vid oximetylenkamfer förvandlas sålunda oximetylengruppen till en formylradikal, under det att etrarna uppvisa grupper av följande struktur:

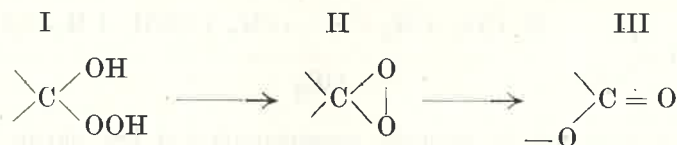
⁵⁾ Ber. 49, 36 o. 40 (1916).

⁶⁾ Ber. 49, 2556 o. 2561 (1916).



Vid peroxidbryggans uppspjälkning konkurrerar sålunda oxikamferresten i ena fallet med en formylgrupp i andra fallet med en rest som utgör en halvacetal av den hypotetiska metylenglykolen. Den sistnämnda resten är sålunda lösare bunden än formylradikalen, då ozonidspjälkning endast leder till kamfersyreanhydrid.

Det spjälkningsskema, som använts för oximetylenkamfer och dess derivat, kan utan vidare tillämpas på andra omättade bicykliska föreningar med semicyklisk dubbelbindning. Avgörande för spjälkningsriktningen är om peroxidbryggan uppspjälkes vid det bicykliska systemet, eller vid metylenresten. Är det sistnämnda fallet, uppstår såsom intermediär produkt ett bicykliskt peroxidderivat av typ I:



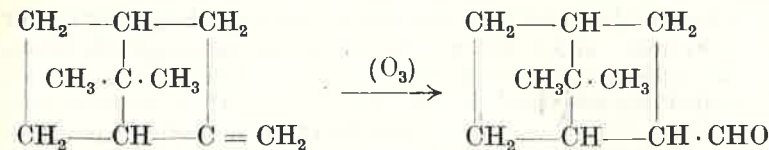
Genom vattenavspjälkning uppstår en monomer ketoperoxid (II), som är labil och därför genom intramolekylär omlagring övergår i ett stabilare system (III). Vid oximetylenkamfer och dess etrar utgöres detta av kamfersyreanhydrid.

Emellertid kunde vattenavspjälkningen även ske bimolekylärt:

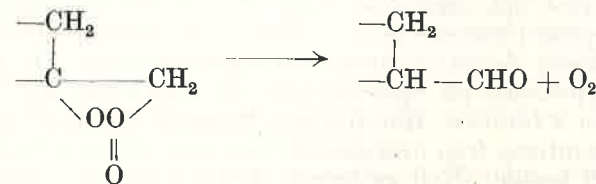


varvid en dimer skulle uppstå. Någon sådan di- eller en eventuell polymer peroxid har dock icke kunnat påvisas för de bicykliska system, som blivit undersökta. Vi kunna sålunda fasthålla vid att den labila monomera peroxiden omlagras, varvid en syreatom inskjutes i den ena av det bicykliska systemets ringar. Av ett kolväte uppstår härvid en laktone, av en alkohol en halvacetal av en aldo- eller ketokarbonylsyra samt av en keton en tvåbasisk syras anhydrid. Ett undantag förefinnes emellertid. *Komppa* och *Roschier*⁷⁾ hava visat att alfa-fenken vid ozonbehandling giver fenkenylanaldehyd

⁷⁾ Ann. 470, 140 (1929).



Då ingen kolatom härvid avspjälkes, måste man antaga att molozoniden icke förvandlas i isozonid, utan avspjälker molekylärt syre under omplacering av metylengruppens ena väteatom:



Frånse vi emellertid från detta enstaka fall, kunna vi påstå att semicykliska föreningar av bicykliska system vid ozonbehandling utom ketonspjälkning även visa ringutvidgande omlagring. Beträffande metylenkamfer har kunnat konstateras att syrehaltiga substituenten i metylengruppen dirigerar spjälkningen i omlagrande riktning sålunda att metoxi- och etoxigruppen hava ett starkare inflytande än hydroxylgruppen själv.

En fortsatt undersökning avser att fastställa huruvida ett liknande inflytande utövas av kolrikare substituenten än metyl och etyl, då de ersätta väte i oximetylenkamfers hydroxylgrupp. Vidare gäller det att konstatera vilka substituenten utom syrehaltiga, som predisponera en ringutvidgande omlagring på bekostnad av ketonspjälkningen.

Experimentell del.

Framställning av material.

Oximetylenkamfer.

Vid framställningen av oximetylenkamfer användes en modifikation av *Claisens*⁸⁾ metod att kondensera natriumkamfer och isoamylformiat. Då natrium vid inverkan på kamfer utvecklar väte, reduceras en betydande del av kamfern till borneol. Natriumamid är därför att föredraga, emedan ammoniak icke åstadkommer störande bireaktioner. Vid framställning av na-

⁸⁾ *Bishop, Claisen o. Sinclair* Ann. 281, s. 331—333, (1894). Jmf. även M. Seibert Diss. Basel (1918) s. 24 o. följ.

triumkamfer har eter som lösningsmedel oägenheten av en för låg kokpunkt, under det att bensol måste omsorgsfullt renas, för att icke åstadkomma förhartsning. Därför användes en bensinfraktion som kokade vid 70—90° och utfraktionerats från motorbensin. Det visade sig emellertid nödvändigt för erhallande av ett gott utbyte oximetylenkamfer att befria dylikt bensin från däri ingående omättade föreningar. Dessa avlägsnas lätt genom skakning med svavelsyra.

För att framställa natriumkamfer placerades ett överskott av pulveriserad natriumamid 80 g i 250 cm³ renad bensin i en kolv med omrörare och återloppskylare. Därefter tillfogades 100 g kamfer upplöst i 250 cm³ bensin. Omrörningen igångsattes, varvid reaktionen begynner under självuppvärmning. Då denna avtager uppvärms på vattenbad så att bensinet hålles i jämn kokning c:a 8 timmar. Härefter kan bensinet och natriumkamfern avdekanteras från överskottet natriumamid, som hastigast sjunker till botten. Ifall av behov sköljes denna bottensats en eller flere gånger med mindre mängder bensin. I uppslamningen av natriumkamfer i bensin infördes 110 cm³ isoamylformiat i portioner om 10 cm³ under yttre kylning med isvatten. Tillsatsen tog c:a 2 timmar i anspråk. Härvid avskilde sig så mycket tjockflytande massa av natriumoximetylenkamfer att omröraren stannade. Sedan blandningen ännu fått stå någon tid tillsattes 700 cm³ isvatten. Vattenlösningen separerades från bensinlösningen, som skakades tvänne gånger med 300 cm³ vatten. De förenade vattenlösningarna tvättades med eter för att avlägsna kamfer- och amylalkoholrester, varefter genom vattenlösningen blåstes luft för att avlägsna etern. Efter avkylning utfälldes oximetylenkamfern med utspädd saltsyra och renades genom destillation med vattenånga. Utbytet vägde 30 g, vilket representerar ca. 16—17 % av teoretiskt möjligt.

2) *Metoximetylenkamfer*

20 g Oximetylenkamfer löstes i 100 g metylakohol, varefter 10 droppar konc. svavelsyra tillsattes. Blandningen kokades 9 timmar på vattenbad med återloppskylare, varefter eter och så mycket vatten tillsattes att ett eterskikt avskiljde sig. Detta avseparerades, etern avdestillerades och återstoden fraktionerades. Den vid 259—261° kokande delen, som omedelbart stelnade, användes för ozoniseringarna.

3) *Etoximetylenkamfer*

Denna förening⁹⁾, som var en vid 269—270° kokande gulfärgad olja framställdes alldeles analogt med metyletern.

⁹⁾ Ann. 281 s. 368 (1894).

Ozoniseringar.

1) *Oximetylenkamfer.*

15 g oximetylenkamfer löstes i 100 cm³ isättika, varefter ozon inleddes under 16 ½ timme. Gulfärgning till följd av kamferkinonbildning inträdde efter c:a 1 timme, och därefter var det icke möjligt att såsom vanligt göra ett prov på omättad förening med brom i isättika. Under ozoniseringen utkristalliserade 2.0 g gulfärgad substans med smpt 219.5°. Enär tidigare försök ådagalagt svårigheten att genom fraktionerad kristallisation skilja kamferkinon och kamfersyreanhydrid samt försök att utfälla kamferkinon såsom monosemikarbazon visat sig alldeles fåfånga, måste en kolorimetrisk metod tillgripas. För att utröna huru mycket kamferkinon, som bildats utspäddes den ozoniserade lösningen till 200 cm³, varvid även den utkristalliserade delen tillsattes och löstes.

Såsom standard lösning användes en lösning, som innehöll 15 mg kamferkinon i 10 cm³ isättika. Vid en jämförelse i Duboscq's kolorimeter befanns hela den ozoniserade lösningen innehålla 3.25 g kamferkinon. Detta utgör 27.7 % av det utbyte, som teoretiskt beräknas för allenarådande ketonspjälkning. Den ozoniserade och sedermera utspädda lösningen indunstades först på vattenbad, men sedan i vakuum. Härvid utkristalliserade

I	2.75 g med smpt	219°
II	1.79 » » »	216°
III	0.338 » » »	190°—194°

Vid tillsats av vatten utföll IV: 2.11 g granngul substans med smpt 160°—170°. Betrakta vi de tre första kristallfraktionerna sammanlagt 5.87 g såsom kamfersyreanhydrid är utbytet 35.7 % av teoretiskt möjligt. Emellertid ingår dock något kamfersyreanhydrid även i IV varför totalutbytet överstiger 40 %.

De tre första kristallfraktionerna omkristalliserades successivt ur bensol och alkohol, varvid en vit produkt erhöles

I	0.170 g substans av	0.413 g CO ₂	och	0.1158 g H ₂ O
II	0.170 » » »	0.4108 » » »	»	0.1140 » »

Ber. för C ₁₀ H ₁₄ O ₃	Funnet
C = 65.90 %; H = 7.69 %	I C = 66.25 %; H = 7.62 %
	II C = 65.91 %; H = 7.50 %

2) *Metoximetylenkamfer.*

5 g metyleter löstes i 33 cm³ isättika, varefter ozon inleddes under 7 timmar. Då lösningen var nästan färglös gjordes ingen

kolorimetrisk bestämning. 0.99 g substans med smpt 221° utföll under ozoniseringen. Den ozoniserade lösningen indunstades till torrhet varvid en återstod av 3 g svagt gulaktig substans erhöles. Mängden kamferkinon var för liten för att tillåta isolering. En del därav hade eventuellt förflyktigats med isättikan. Vid omkristallisation ur alkohol hade även substansen smpt 221°. Utbytet kamfersyreanhydrid utgör 79.8 % av det teoretiska. Den substans som först utkristalliserade analyserades.

0.7118 g substans gav 0.4152 g CO₂ och 0.120 g H₂O

Ber. för C₁₀H₁₄O₃ Funnet
C = 65.90 %; H = 7.69 % C = 65.91 %; H 7.81 %

3) *Etoximetylenkamfer.*

15 g etyleter löstes i 90 cm³ isättika. Då lösningen var gul-färgad kunde det kvalitativa provet med bromisättika på omät-tad förening icke heller här tillämpas, varför ozon inleddes enligt beräkning 1 timme per g. Efter 10 timmar utkristalliserade I: 6.26 g vit substans med smpt 120.5°, som avfilterades, var-efter ozon inleddes ytterligare 5 timmar. Vid indunstning i vakuum utkristalliserade successivt följande mängder substans

II 2.29 g vit	smpt 220—221°
III 1.49 g ljusgul	» 219—221°
IV 0.28 g granngul	» 210°

Icke håller i detta fall kunde kamferkinon påvisas, ehuru den granngula färgen förräder dess närvaro. Utbytet av kamfersyre-anhydrid var 75 % av det teoretiska. Samtliga kristallfraktioner sammanblandades och omkristalliserades samt analyserades

0.1527 g substans gav 0.3706 CO₂ och 0.1078 H₂O

Ber för C₁₀H₁₄O₃ Funnet
C = 65.90 %; H = 7.69 C = 66.19 %; H = 7.90 %

Av undersökningen framgår att oximetylenkamfer vid ozon-behandling ger ett utbyte av c:a 30 % kamferkinon under det att metyletern endast ger spår därav, som förflyktigas med isättikan. Etyleter ger eventuellt något mera, men icke heller tillräckligt för att kamferkinon skulle kunna isoleras. För öv-rigt är utbytet av kamfersyreanhydrid i sistnämnda fall dubbelt större eller c:a 80 % av det teoretiskt beräknade.

4) *Kamferkinon.*

För att slutligen fastställa att kamfersyreanhydriden icke är en sekundär oxidationsprodukt, som uppkommer genom ozons inverkan på kamferkinon, utan en primär spjälkningsprodukt underkastades en 10 %:ig lösning av kamferkinon i isättika ozonbehandling. Lösningen underkastades såväl före som efter 5 och 25 timmars ozonisering kolorimetrisk undersökning med Marten-Könings spektrofotometer.

Först bestämdes extinktionskoefficienten för lösningsmedlet mot luft.

Vid en våglängd λ = 496 erhöles

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 48^\circ 58; & \alpha_2 &= 44^\circ 16 \\ \log \operatorname{tg} \alpha_1 &= 0.0544 & d &= 5 \text{ cm} \\ \log \operatorname{tg} \alpha_2 &= 9.9873 & \epsilon_i &= 0.0134 \\ d\epsilon_i &= 0.0671 \end{aligned}$$

Den icke ozoniserade 10 %:iga kamferkinonlösningen utspä-des till en halt av 250 mg i 100 cm³ isättika och hade därvid följande extinktionskoefficient:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 56^\circ 29; & \alpha_2 &= 36^\circ 65 & d &= 5 \text{ cm} \\ \log \operatorname{tg} \alpha_1 &= 0.1757 & & & \epsilon_o &= 0.0608 \\ \log \operatorname{tg} \alpha_2 &= 9.8716 & & & \epsilon_i &= 0.0134 \\ d\epsilon_o &= 0.3041 & & & \epsilon_{ok} &= 0.0474 \end{aligned}$$

Efter 5 timmars ozonisering bestämdes extinktionskoefficienten sedan utspädning till 40 gånger den ursprungliga volymen skett ånyo:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 56^\circ 60; & \alpha_2 &= 36^\circ 26 \\ \log \operatorname{tg} \alpha_1 &= 0.1819 & d &= 5 \text{ cm} \\ \log \operatorname{tg} \alpha_2 &= 9.8654 & \epsilon_5 &= 0.0633 \\ d\epsilon_5 &= 0.3165 & \epsilon_i &= 0.0134 \\ & & \epsilon_{5k} &= 0.0499 \end{aligned}$$

Efter ytterligare 25 timmars ozonisering erhöles följande värden:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 57^\circ 98; & \alpha_2 &= 35^\circ 21 & d &= 5 \text{ cm} \\ \log \operatorname{tg} \alpha_1 &= 0.2040 & & & \epsilon_{25} &= 0.0711 \\ \log \operatorname{tg} \alpha_2 &= 9.8486 & & & \epsilon_i &= 0.0134 \\ d\epsilon_{25} &= 0.0577 & & & \epsilon_{25k} &= 0.0577 \end{aligned}$$

Extinktionskoefficienterna alla bestämda mot luft med av-drag av extinktionskoefficienten för isättikan äro

för icke	ozoniserad lösning	=	0.0474
» 5 tim.	»	=	0.0499
» 25 »	»	=	0.0577

Utråkade för 5 resp. 25 timmars ozonisering äro koncentrationerna 263.2 resp. 304.4 mg kamferkinon på 100 cm³ isättika. I stället för att avtaga har koncentrationen stigit genom att den ozonhaltiga syrgasströmmen bortför proportionsvis mera lättflyktig isättika än kamferkinon. Även om man antager att ett ovägbart vitt beslag på inledningsröret, som observeras efter 20 timmars ozonisering utgöres av kamfersyreanhydrid, visa försöken att kamferkinons oxidation till kamfersyreanhydrid är en reaktion av fullkomligt underordnad betydelse. Tillfogas kan att ögat icke heller kunde uppfatta en avfärgning av kamferkinonlösningen genom ozonisering.

Till studeranden Elsie Malmberg som biträtt mig vid detta arbete frambär jag mitt tack ävensom till fil. kand. Stina Gripenberg för sakkunnig hjälp vid utförandet av den kolorimetriska undersökningen.

Deutsches Referat.

Über die Oxydation von Oxymethylen-campher und dessen Äther mit Ozon.

von John Palmén.

Um die Bildung von Dimethyl-norcampholid bei der Ozonisation von Camphen zu erklären, nehmen Harries und Palmén an, dass als erstes Spaltungsprodukt ein labiles Campheniloneperoxyd entsteht, dass aber aus diesem durch Umlagerung und Ringerweiterung ein stabiles Lakton gebildet wird. Analoge Erklärungen sind für ähnliche Ringveränderungen bei der Ozonolyse von bicyclischen Verbindungen mit semicyclischen Doppelbindungen herangezogen worden. So gibt Oxymethylen-campher als Spaltungsprodukt ausser Campher-chinon auch Camphersäure-anhydrid. Nachdem eine Peroxyd-Umlagerung bei Ozonid-Spaltungen erst aufgeworfen war, sind Harries klassische Ozonid-Formel und Spaltungsschemata von Staudinger vollkommen durch die Annahme umgeworfen worden, dass als erstes Anlagerungsprodukt ein Molozonid angenommen wird, das unmittelbar in ein stabileres Isozonid übergeht. (S. 86). Die Anschauung, dass die Ozonid-Spaltung ein spontaner Zerfall ist, ist durch Rieches Auffassung verdrängt worden, wonach

der Zerfall eine in zwei Stufen vor sich gehende Hydrolyse ist. Durch Anwendung der neuen Formulierung von Ozoniden und Annahme einer hydrolytischen Spaltung ergeben sich zwei Hauptrichtungen für die Spaltung, nämlich Keton-Spaltung und ringerweiternde Umlagerung. Der Vorgang gestaltet sich folgendermassen.

Wenn sich Ozon an Oxymethylen-campher (I) anlagert (S. 87.), so entsteht das Molozonid (II), das unmittelbar in das stabile Isozonid (III) umgelagert wird. Wird dieses nun hydrolysiert, so wird die Äther-Bindung gesprengt und es entsteht eine Verbindung, die wir der Einfachheit halber Dioxyperoxyd (IV) nennen wollen. Die Methylengruppe trägt jetzt am selben Kohlenstoffatom zwei Hydroxyle, was Wasserabspaltung und Bildung eines Formylrestes zur Folge hat. Bei der zweiten Hydrolyse (S. 88) kann die Peroxyd-Brücke entweder nach a) aufgespalten werden. Dabei treten Campher-chinon (VII) und Kohlendioxyd (VIII) auf, die aus den zunächst gebildeten Campherchinon-hydrat (V) bzw. Perameisensäure (VI) durch Wasserabspaltung gebildet werden. Oder aber die Brücke öffnet sich nach b). Die primären Spaltungsprodukte sind dann ein Peroxyd-halbacetal (IX) des Campher-chinons und Ameisensäure (X). Wasserabspaltung vom erstgenannten führt zu einem labilen Campher-chinon-peroxyd (XI), das durch Umlagerung in das stabile Camphersäure-anhydrid (XIII) übergeht. Auch unter der Annahme, dass eine Veränderung in der Struktur der Ozonide, wie sie nach Staudingers Formulierung und der Hydrolyse nach Rieche vor sich gehen soll, behält doch die Anschauung, dass ein labiles Peroxyd als intermediäres Zwischenprodukt bei der ringerweiternden Umlagerung auftritt, seine volle Berechtigung.

Wir stellen also fest, dass der Zerfall nach Schema a) eine Keto-Spaltung darstellt, wogegen der nach b) einer ringerweiternden Umlagerung entspricht. Die Geschwindigkeiten der Hydrolysen an den Haftpunkten der Peroxyd-Brücke ist ausschlaggebend dafür, in welchem Masse die eine oder die andere Reaktion vorherrscht. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass Oxymethylen-campher und dessen Äther bei der Ozon-Spaltung ein abweichendes Verhalten gegenüber solchen Methylen-campher-Verbindungen zeigen, die nicht Sauerstoff enthaltende Radikale an der Methylen-Gruppe besitzen. Die letzteren erleiden, wie Rupe u. Iselin und Rupe u. E. Burekhardt gezeigt haben, hauptsächlich Keto-Spaltung. Dagegen überwiegt die ringerweiternde Umlagerung schon beim Oxymethylen-campher, um sowohl beim Methyl- wie beim Äthyl-ester die allein herrschende Reaktion zu sein. Der Unterschied zwischen der Spaltung des Oxymethylen-camphers und der dessen Äther besteht darin, dass die Methylen-Gruppe während

des Spaltungsvorganges bei dem erstgenannten durch Wasserabspaltung in einen Formylrest verwandelt wird, wogegen die bei den Äthern in Frage stehende Gruppe in das hypothetische Halbacetal des Methylenglykols übergeführt wird.

Dass Camphersäure-anhydrid ein primäres Reaktionsprodukt und nicht ein sekundäres Oxydationsprodukt des Campherchinons ist, geht daraus hervor, dass das letztgenannte, wie kolorimetrische Messungen an ozonisierten Campherchinon-Lösungen zeigen, gegen Ozon resistent ist.

Die Fortsetzung der Untersuchungen soll einerseits zeigen, in welchem Masse kohlenstoffreichere Substituenten als Methyl- oder Äthyl ebenfalls die Ozon-Spaltung in die umlagernde Richtung lenken, und andererseits, welche Radikale im allgemeinen eine umlagernde Spaltung bewirken.

TAG VARA

på ljuset inomhus genom
val av den rätta färgen.



Vid målning av dörrar, fönsterposter, väggpaneler m. m. förtjäna följande experimentellt be-
styrkta fakta att hållas i minnet:

KRONOS TITANVITT reflekterar minst 85 % av
ljuset (zinkvitt endast 78 % blyvitt 80 %). Det är
den idealiska färgen överallt där fläckfri renhet,
ljus och trevnad bör råda.

KRONOS TITANVITT ger vid uppblandning med
andra färger utomordentligt klara och vackra
nyanser.

KRONOS TITANVITT har en 33 % större täck-
ningsförmåga än zinkvitt, 77 % större än blyvitt.
Det breder ut sig jämnare än andra färger.

KRONOS TITANVITT är absolut ljusäkta och
enastående hållbart. Synnerligen motståndskraft-
tigt mot rök, syrgaser m. m. och rekommen-
deras därför speciellt till kök, laboratorier,
fabriker m. m.

KRONOS TITANVITT är giftfritt — även därut-
innan en förstklassig inomhusfärg ur hygienisk
synpunkt.

Använd

KRONOS TITANVITT

v ä r l d e n s v i t a s t e f ä r g
skyddar säkrast — håller längst