

**FINSKA** | **SUOMEN**  
**KEMISTSAMFUNDETS** | **KEMISTISEURAN**  
**MEDDELANDEN** | **TIEDONANTOJA**

**INNEHÅLL:**

Finska Kemistsamfundets exkursion till Lojo den 18 maj 1934. — Från de skandinaviska kemistsamfundens verksamhetsfält. — *Aschan, O.* und *Schwalbe, A.*: Neue Untersuchungen in der Gruppe der Furolefarbstoffe. — *Öholm, Lars W.*: Magnesium- och kadmiumsulfatens diffusion. — *Lyden, R.*: Tallohalogenidernas förhållande till jodlösningar. — Förteckning över Finska Kemistsamfundets medlemmar den 1 mars 1934.

**SISÄLTÖ:**

Suomen Kemistiseuran retkeily Lohjalle 18 p. toukokuuta 1934. — Skandinavian kemistiseurojen toiminta-aloilta. — *Aschan, O.* und *Schwalbe, A.*: Neue Untersuchungen in der Gruppe der Furolefarbstoffe. — *Öholm, Lars W.*: Magnesium- ja kadmiumsulfatien diffusio. — *Lyden, R.*: Tallohalogenidien suhtautuminen jodiliuoksiin. — Suomen Kemistiseuran jäsenluettelo 1 p. maalisk. 1934.

HELSINGFORS — HELSINKI

FINLAND — SUOMI



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

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

SOLVENOL N:o 1 motver-  
kar skinnbildningen i lacker och  
fernissa. Lösningssmedel för  
gummi-industrien.

DIPENTENE N:o 122 sta-  
biliserar suspensionen i pig-  
mentfärger.

HERCULES POWDER Co.

**ALINKO HANDELS A.B.**

FINSKA  
KEMISTSAMFUNDETS  
MEDDELANDEN

SUOMEN  
KEMISTISEURAN  
TIEDONANTOJA

XLIII årg.

1934 N:o 2

XLIII vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets exkur-  
sion till Lojo den 18 maj 1934. —  
Från de skandinaviska kemistsam-  
fundens verksamhetsfält. — *Aschan,*  
*O.* und *Schwalbe, A.*: Neue Untersuch-  
ungen in der Gruppe der Furo-  
farbstoffe. — *Öholm, Lars W.*: Mag-  
nesium- och kadmiumsulfatens diffu-  
sion. — *Lydén, R.*: Tallohalogenider-  
nas förhållande till jodlösningar. —  
Förteckning över Finska Kemistsam-  
fundets medlemmar den 1 mars 1934.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran retkeily  
Lohjalle 18 p. toukokuuta 1934. —  
Skandinavian kemistiseurojen toi-  
minta-aloilta. — *Aschan, O.* und  
*Schwalbe, A.*: Neue Untersuchungen  
in der Gruppe der Furofarbstoffe. —  
*Öholm, Lars W.*: Magnesium- ja kad-  
miumsulfaattien diffusio. — *Lydén,*  
*R.*: Tallohalogenidien suhtautuminen  
jodiliuoksiin. — Suomen Kemisti-  
seuran jäsenluettelo 1 p. maalisk.  
1934.

**Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.**

*Finska Kemistsamfundets exkursion till Lojo den 18 maj 1934.*

Såsom mål för Kemistsamfundets sedvanliga vårexkursion hade denna gång valts Lojo. Till deltagande i exkursionen hade anmält sig en dryg busslast av Samfundets medlemmar, vilket förorsakade sekreteraren något bekymmer då fara förelåg att utrymmet i bussen icke skulle räcka till. Vid avresan, som skedde kl. 9 på morgonen, visade det sig dock att några av de anmälda fått förhinder, varför det blev nog så gott rum i fordonet. Färden gick snabbt längs den nya mestadels spikraka Åbovägen så att tiden vid framkomsten medgav en icke i programmet upptagen avstickare till Lojo medeltidskyrka som beundrades både utan och innan, icke minst de kända väggmålningarna i densamma.

Kosan ställdes härefter till det första i programmet upptagna målet, Lojo Cellulosa A. B:s sulfatcellulosafabrik. Exkurren-

terna välkomnades av bolagets chef, direktör *Gustaf Lindblad*. Under dennes samt ingenjör *Leo Lindblads* älskärda ledning beskådades fabriken grundligt. Man kunde konstatera att ett utmärkt råmaterial i form av tallprops kommer till användning. De högtidligt roterande, jättelika kokarna sågo högst majestätiska ut och den färdiga produkten syntes fylla även de högsta fordringar. Fabrikens kontorsbyggnad befanns vara det vackrast belägna kontoret i Finland, där det låg på en naturskön udde i Lojo sjö.

Besöket i fabriken avslutades på ett synnerligen angenämt sätt i det exkurrenterna på inbjudan av Lojo Cellulosa A. B. inviterades till en splendid lunch på Lojo Hotel. Före maten bestodos medlemmarna även på andlig spis i det Samfundets bekanta naftaspecialist ing. *Pyhälä* med sakkunskap talade om blekning av flytande harts och förevisade prover av tallolja och tallsåpa. Ett av proven, uppges det, lär ha råkat i stor fara att förväxlas med gäsleverpastejen. Då varken ordföranden eller viceordföranden varit i tillfälle deltaga i ekskursionen, blev det dr. Östlings lott att tacka de gästfria värdarna och ge tecken till uppbrott.

Bussen förde exkurrenterna hastigt till Lojo Kalkverk A. B:s väldiga kalkbrott i Ojamo. Tiden medgav tyvärr icke en nedstigning i detsamma utan fick man nöja sig med att endast i stum beundran betrakta detsamma från jordytan. Något mindre imponerande, närmast liknande en liten grop i marken, men desto antikare var Finlands älsta järngruva, som man även fick se i Ojamo.

Efter uppehållet i Ojamo ställdes kosan till Lojo Kalkverk A. B:s cementfabrik i Virkby. Där bestods på den säregna sensationen att gå ned i en kalkugn, där det på sina ställen var 1,000 grader varmt; där exkurrenterna gingo ned var det dock väl till märkandes rumstemperatur. Den automatiska påfyllningen av cement i papperssäckar väckte stort intresse och beundran. En försiktig titt genom koboltglas i den över hundra meter långa, inuti vitglödande cementugnen avslutade besöket i fabriken. Ett på grund av bristande tid tyvärr hastigt avnjutet kaffe med *avec*, serverat av de älskvärda värdarna, utgjorde den behagliga avslutningen på den angenäma Lojo-vistelsen. Efter det värdarna avtackats bestego exkurrenterna bussen, en halvtimme försenade. Förseningen togs dock igen under återfärden, som gick i högsta fart så att återkomsten till Helsingfors skedde på den i programmet utsatta tiden kl.  $\frac{1}{2}$  7 e. m.

Dagens strapatsar hade varit såpass påkostande att endast 6 personer infunno sig till supén på Brändö Casino, där denna lilla, men utvalda församling tillbragte en i allo angenäm kväll som en god avslutning på en väl använd dag.

## Från de skandinaviska kemistsamfundens verksamhetsfält.

### Kemisk Forening.

27. II. 1934. Möte i Universitetets kemiske Laboratorium, Østervoldgade 5. Föredrag hölls av dr. phil. *H. Dam* i ämnet: »Oversigt over sterinernes biokemi.»

5. III. 1934. Föreningen inbjöds av Fysisk Forening för att åhöra ett föredrag av prof. *G. Hertz*, Belin: »Ueber Isotopentrennung bei Diffusion.»

13. III. 1934. Möte i Universitetets kemiske Laboratorium, Østervoldgade 5. Föredrag hölls av cand. polyt., frk. *Augusta Unmack*: »Nogle Fejlkilder ved pH-Maalinger og Wiegner-Effekten.»

10. IV. 1934. Möte i Universitetets kemiske Laboratorium, Østervoldgade 5. Föredrag hölls av landbrugskandidat *Domsgaard-Sørensen* över ämnet: »Om Anvendelse af Hydroxylapatit-Fældning som Grundlag for titrimetrisk Fosfatbestemmelse i Opløsninger, der indeholder Kalciumion.»

8. V. 1934. Möte i Universitetets kemiske Laboratorium, Østervoldgade 5, varvid föredrag hölls av prof. *Aug. Krogh*: »Om Maalesprøjter og deres Anvendelser navnlig til Iltbestemmelser efter Winkler.»

27. IX. 1934. Möte i Universitetets kemiske Laboratorium, Østervoldgade 5, varvid prof., dr. *F. Paneth* höll ett föredrag om «Frie Radikaler».

4. X. 1934. Vid mötet, som försiggick på sedvanligt ställe höll prof., dr. *Ph. Gross* från Wien ett föredrag över ämnet: »Wechselwirkung zwischen Ionen und Molekülen in Lösung».

# Neue Untersuchungen in der Gruppe der Furolfarbstoffe

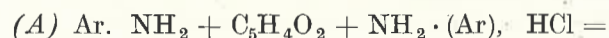
Von

OSSIAN ASCHAN und ARTHUR SCHWALBE.

Erste Abhandlung.

Eingegangen den 5 Juni 1934.

Die Konstitution dieser von *Stenhouse*<sup>1)</sup> zuerst dargestellten, schön violett gefärbten, durch Einwirkung von Anilinen und ihren Chlorhydraten auf Furof entstehenden Farbstoffe, die später von *H. Schiff*<sup>2)</sup> näher untersucht wurden, konnten *Zincke* und *Mühlhausen*<sup>3)</sup> feststellen. Die momentan verlaufende Bildungsreaktion findet nach ihnen in der Weise statt, dass der Furanring aufgespalten und die beiden Anilingruppen in der folgenden Weise angegliedert werden, nach der Gleichung:



Die tinctorielle Natur des Gebildes beruht auf dem Auftreten der Polyenkette mit dreiwertigem Stickstoff als einem Glied.

Seit einiger Zeit sind wir mit Versuchen über die Isomerieverhältnisse bei diesen leicht zugänglichen Körpern sowie über die Beständigkeit derselben beschäftigt. Die Arbeit ging ursprünglich auf die Feststellung hinaus, ob verschiedene Farbstoffe entstehen, wenn man mit zwei verschiedenen Anilinen arbeitete und sie in verschiedener Ordnung auf das Furof einwirken liess, sowie ob es gelingt festzustellen, ob das Hydroxyl in der zentralen Stelle entweder durch Alkylierung oder Acetylierung nachweisbar sei. Bei diesen Versuchen hatte man allerdings mit der leichten Abspaltbarkeit zu rechnen. Es zeigte sich in der Tat, dass sogar schwach alkalische Mittel sofort eine Zersetzung herforriefen. Daher war also keine Alkylierung möglich.

<sup>1)</sup> A. 156, 199 (1870). — <sup>2)</sup> A. 201, 355 (1880); 239, 349 (1887). — <sup>3)</sup> B. 38, 3824 (1905).

## 1. Aufspaltung unter Anwendung von Acetanhydrid.

Dagegen gelingt die Acetylierung, die bis zur Aufspaltung der Polyenkette führen kann. Es gelang jedoch unter Anwendung gewisser Modifikationen in dem Verfahren, ein Acetylderivat des ursprünglichen Farbstoffs in erheblicher Menge zu fassen. Dieses Derivat war auch noch ein Farbstoff und enthielt den Chlorwasserstoff im Molekül, wie wir weiterhin zeigen werden. Dagegen unterliegt ein grosser Teil des ursprünglichen Farbstoffs eine sehr interessante Spaltung. Es wird Acetanilid gebildet, wobei der rückständige Anteil des Moleküles in Aldehydform, und zwar acetyliert auftritt. Die Acetylgruppen können dabei entweder in die Hydroxyl- oder die Iminogruppe eintreten. Theoretisch sollten drei acetylierte Aldehyde entstehen, nämlich (Acetyl = X):

- I. (Ar) · NX · CH : CH · CH : C(OX) · CHO;
- II. (Ar) · NH · CH : CH · CH : (OX) · CHO;
- III. (Ar) · N(X) · CH : CH · CH : C(OH) · CHO.

Für I. ergibt sich die Struktur ohne Weiteres. Trotz eingehender Arbeit gelang es uns nicht, festzustellen, ob das Hydroxyl oder die NH-Gruppe beim II. oder III. acetyliert wird. Ferner ist zu bemerken, dass das eine von diesen Aldehyden bisher nicht vollständig rein gewonnen wurde (vergl. den experimentellen Teil).

Bei der Aufspaltung des ursprünglichen Furodianilidfarbstoffs wird, wie ersichtlich, die Aldehydgruppe des bei dem Aufbau des Ausgangsmaterials angewandten Furofs zurückgebildet. Die drei Aldehyde sind farblos.

## 2. Neue Synthese von Furodianilidfarbstoffen.

Unter Anwendung der oben angegebenen drei Aldehyde gelang es eine sehr allgemeine Methode zur Gewinnung weiterer Vertreter dieser Gruppe aufzufinden. Wenn man die betreffenden Aldehyde in verdünntem Alkohol auflöst und eine wässrige Lösung von den Hydrochloriden aromatischer Amine in molekularen Mengen in der Kälte zugiebt, so bleibt das Gemisch zunächst in einigen Minuten farblos. Beim Stehen färbt sich die Lösung bald rotgelb und es treten meistens lange Nadeln auf. Nach einigen Stunden erstarrt die Lösung zu einem gelartigen Brei des Farbstoffes. Nach von uns bisher ausgeführten Versuchen zeigen die neuen Farbstoffe eine sehr schöne brillant gelbstichig

rote Farbe, die in einigen Fällen purpurartig erscheint. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen sind die Farbstoffe beständig. Die wässrigen Lösungen, die nur minimale Mengen enthalten, erhalten sich im Dunkeln einige Tage unverändert.

Die Farbstoffe enthalten 1 mol Chlorwasserstoff, und ihrer Synthese nach die Acetylgruppe. Als Beispiel mag der aus dem Aldehyd III (s. o.) mit Anilinhydrochlorid erhaltene Diacetylierte Körper dienen.

(B)  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_3O) \cdot CH : CH \cdot CH : C(C_2H_3O) \cdot C : N \cdot C_6H_5 (HCl)$ .  
Schm. 169—70°.

Zu dieser Gruppe von Furoldianilid-farbstoffen gehört auch der obengenannte Körper vom Schmp. 154°, der in relativ spärlicher Menge bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat bei gewöhnlicher Temperatur entsteht. Der leuchtend hellroten Farbe nach, gleicht er völlig den synthetischen acetylierten Farbstoffen. Er enthält nur eine Acetylgruppe. Die Verbindung ist die einzige, die bei der Acetylierung entsteht, ohne dass die Polyenkette gesprengt wird. Ohne bisher über einen direkten Nachweis zu verfügen, der bis auf weiteres unbestimmt bleiben muss, scheint es uns am wahrscheinlichsten, dass die betreffende Acetylgruppe in den  $C_6H_5NH$ -Teil des Farbstoffmolekules eingetreten sei, weil diese Gruppe mehr positiv als die Hydroxylgruppe ist.

Es ist einleuchtend, dass die Furoldianilfarbstoffe theoretisch zahlreich sind. Da von jedem derselben drei stickstoffhaltige Aldehyde der obigen Art hergeleitet, und mit diesen viele Anilinartige Basen gekuppelt werden können, so ergibt sich, dass die von uns entdeckte Synthese ein sehr reichliches Material für weitere Studien sowohl in chemischer wie auch in anderer Hinsicht darbietet. Wir behalten uns vor, später darauf weiter zurückzukommen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Aufspaltung des Furoldianilfarbstoffs (A).

Die Aufspaltung wurde einerseits mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure, andererseits mit Essigsäure und Pyridin versucht, doch wurden die besten Resultate mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten.

10 g Furoldianilidchlorhydrat wurden in 30 g Essigsäureanhydrid eingetragen und allmählich frischgeschmolzenes Natriumacetat (ca 10 g) zugegeben sowie durchgeschüttelt, bis der Farbstoff in Lösung gegangen und die Lösung eine orangegelbe Färbung angenommen hatte. Die Temperatur wurde bei 20° gehalten. Unter häufigem Umschütteln stand die Mischung

3 St. und wurde dann in 70 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen. Nach 12 Stunden hatten sich braune Kristalle abgeschieden, die abfiltriert wurden. Durch Zugabe von je 30 cm<sup>3</sup> Wasser wurde die Fällung zweimal wiederholt. Zum Schluss wurde mit fester Soda die Säure bis auf einen geringen Rest abgestumpft.

Die erste Fraktion wurde in Alkohol gelöst, woraus der ein Aldehyd in langen Nadeln kristallisiert, während die braunen Verunreinigungen in Lösung bleiben. Nach 2-maligem Umkristallisieren ist der Aldehyd rein. Schmp. 174°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, schwerlöslich in Wasser. Ausbeute 30 %.

I.  $C_6H_5N(C_2H_3O) - CH = CH - CH = C(C_2H_3O) \cdot CHO$ .  
Mol. 233.

Analyse: C ber. 65.93; gef. 65.75 %  
H » 5.49; » 5.58 »  
N » 5.13; » 5.20 »  
0.1601 g 0.3860 CO<sub>2</sub>, 0.0805 H<sub>2</sub>O.  
0.1271 » 5.8 cm<sup>3</sup> N, 14.6°, 739.9 mm.

#### Semicarbazon vom Aldehyd I.

Nachdem 1 g Aldehyd, 1 g Semicarbazidchlorhydrat, 4 g Eisessig und 1 g K-acetat durchgemischt 1 Stunde bei 50° auf dem Wasserbade gehalten wurden, war die Lösung hellgelb geworden, und ein kanariengelber Niederschlag hatte sich abgeschieden. In Wasser gegossen, schieden sich gelbe Rhomboëder ab, die aus Eisessig umkristallisiert, bei 240° schmolzen. Schwerlöslich in Alkohol, Wasser und Benzol.

$C_6H_5 \cdot NH(C_2H_3O) \cdot CH : CH \cdot CH : C(C_2H_3O) \cdot$   
 $\cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ .  
Mol. 330.

Analyse: N ber. 16.96; gef. 16.95 % . 0.1640 gaben 23.8 cm<sup>3</sup> N bei 19.2°, 761.6 mm.

#### Phenylhydrazon vom Aldehyd I.

0.3 g Aldehyd und 0.3 Phenylhydrazin wurden in 35 cm<sup>3</sup> Alkohol unter Kochen eingeführt, wobei das Produkt sofort in grossen glänzenden kahnähnlichen Blättern von goldgelber Farbe kristallisierte. Wie bei dem Semicarbazon war dies die substanzielle Farbe. Die auch hier vorhandene Polyenkette ist offenbar die Ursache: Schmp. 206° nach Auflösen in kochendem Alkohol, worin er sehr schwerlöslich war. Auch in kaltem Eisessig löst es sich schwer, leichter in heissem. Analyse: N ber. 11.57 %; 0.1016 g gaben 10.35 cm<sup>3</sup> N bei 17.9° und 767.0 mm. N = 12.12 % gef.

## 2. Die Isolierung der weiteren zu erwartenden Aldehyde: II und III.

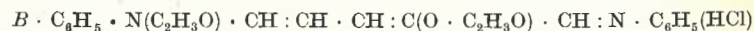
Die ursprünglichen anderen Fraktionen bei der Aufspaltung des als Ausgangsmaterial angewandten Furoldianilidfarbstoffs sind Gemische von Aldehyden und Acetanilid, das als Nebenprodukt dabei immer entsteht und in den alkoholischen Mutterlaugen zurückbleibt. Die bei den Aldehyden II. und III. trennt man zunächst durch Aufschütteln mit Benzol, wobei der noch vorhandene bei 174° schmelzende Aldehyd I. in der Hauptsache unlöslich bleibt. Durch fraktionierte Kristallisation erhält man schliesslich einen bei 132° schmelzenden Aldehyd in reinen Zustand. Ob es die Formel II. oder III. hat, konnte bisher nicht festgestellt werden. Dieser Aldehyd löst sich in allen Lösungsmitteln leichter als das bei 174° schmelzende Isomere. Aus Alkohol kristallisiert er in rosettenförmigen angeordneten Stäben. Ausbeute 20 %.

In den Mutterlaugen bleibt wahrscheinlich der dritte mögliche Aldehyd zurück, jedoch gelang es uns ihn nicht einheitlich zu gewinnen. In einigen Fällen erhielten wir eine mit Aldehydeigenschaften auftretende Substanz, die bei 145° unscharf schmolz und teils in kleinen Prismen, teils in undeutlichen Blättern kristallisierte. Ob sie den dritten möglichen Aldehyd in reinem Zustand darstellt, bleibt bis auf weiteres unentschieden. Als eine diesbezügliche Charakterisierung mag genannt werden, dass der Körper mit Anilinchlorhydrat einen in feinen Nadeln kristallisierenden, schön roten Farbstoff von Furoldianilidtypus liefert (s. u.).

## 3. Die neuen Farbstoffe vom Furoldianilidtypus aus den Aldehyden.

### B. Farbstoff aus dem Aldehyd I.

0.5 g Aldehyd wurde in verdünntem Alkohol aufgelöst und 0.4 g in Wasser gelöstem Anilinchlorhydrat zugegeben. Die Lösung wurde allmählich rotgefärbt, und bald traten lange feine Nadeln auf, die schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllten. Abfiltriert und getrocknet bildet der Farbstoff eine in Wasser sehr schwerlösliche Substanz von leuchtender, etwas gelbstichig roten Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 169—170°. Die Zusammensetzung stellt die Formel dar:



Analyse: 0.2097 g gaben 0.0759 AgCl; Ber. Cl 9.23; gef. 9.11 %.

### C. Farbstoff aus dem Aldehyd vom Schmelzpunkt 132° und *p*-Toluidinchlorhydrat.

Die Componenten wurden in Alkohol aufgelöst, gemischt und das Produkt mit Wasser ausgefällt. Die feinen kurzen Nadeln hatten eine leuchtende Purpurfarbe. Die Lösung färbte die Haut in denselben Nuance. Beim Absaugen am folgenden Tage war die Mutterlange gelb geworden. Der in Wasser gelöste Farbstoff dissociert nämlich ziemlich leicht. Zur Analyse wurde derselbe aus kochendem Alkohol umkristallisiert, worin er ziemlich löslich war. Schmelzp. nach Dunkelfärbung bei 157—160°.

0.0924 g Sbst. ergab 0.0365 g AgCl. gef. Cl = 9.95 g; ber. 9.95 g.

Es wurde auch den Farbstoff aus desselben Aldehyds und Anilinchlorhydrat dargestellt. Feine hellrote Nadeln, die zwischen 140—150° dunkelgefärbt werden und bei etwa 157° schmelzen.

### D. Farbstoff aus dem Aldehyd vom Schmelzpunkt 145°.

Wie oben angegeben, gelang es nicht, den dritten bei der Aufspaltung des Furoldianilidchlorhydrats, zuerwartenden Aldehyd in reinem Zustande zu fassen. Jedoch sind wir der Ansicht, dass der daraus mit Anilinchlorhydrat erhaltene Farbstoff von den beiden übrigen acetylierten Farbstoffen von dem neuen Furoldianilidtypus verschieden ist, und zwar wegen des abweichenden Schmelzpunktes.

Derselbe kristallisiert in leuchtend rotgelben feinen Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind und nach Dunkelwerden bei den genannten Temperatur schmelzen. Analyse: 0.088 g ergab 0.0365 g AgCl. Ber. 10.36 pct; gef. 10.26.

### E(?) Acetyl-furoldianilid-chlorhydrat.

Dieser Farbstoff wurde durch direktes Acetylieren des Furoldianilidchlorhydrats unter Anwendung eines modifizierten Verfahrens gewonnen: 2.46 g (1 Mol) geschmolzenes Natriumacetat wurde in einem Gemisch von 6.2 g Acetanhydrid (2 Mol) und 20 g Eisessig gelöst, worauf 9 g (1 mol) des fein gepulverten Furoldfarbstoffs (1 Mol) zugegeben und in einem Mörser gerieben wurde, bis die Masse ziemlich flüssig wurde, und keine Flocken unter dem Mikroskope beobachtet werden konnten. Nach 3 Stunden war das Produkt leicht flüssig, und bald darauf gelatinierte es. Man gab nun 7 g 50-procentige Essigsäure hinzu. Dabei traten lange Nadeln von dem monoacetylierten Farbstoff (vom Gewicht 2.4 g nach dem Trocknen) auf. Nach Um-

kristallisieren aus siedendem Alkohol erhielt man schön rote Nadeln vom Schmelzp.  $154^{\circ}$ . Vom siedenden Acetanhydrid wird der Farbstoff nicht angegriffen, weshalb man in dieser Weise zu keinem *diacetylierten* Fuoldianilid-chlorhydrat gelangt<sup>4</sup>). Der Farbstoff ist in Eisessig sehr leichtlöslich, in Eter unlöslich. Er färbt den Haut rotgelb.

Analyse: 0.1585 g gaben 0.0661 g AgCl. Ber. für  $C_{19}H_{19}N_2O_2Cl$ : Cl 10.36 %; gef. 10.31 %.

Da nur zwei monoacetylierte Derivate des ursprünglich als Rohmaterial angewandten Fuoldianilidchlorhydrats theoretisch möglich sind, so müsste der vorliegende monoacetylierte Farbstoff mit einem der schon vorher beschriebenen identisch sein. Dabei liegt es am nächsten anzunehmen, dass Identität zwischen dem zuletzt beschriebenen und dem isomeren Farbstoff vorliegt, der von dem allerdings nicht genügend reinen Aldehyd vom Schm.p.  $145^{\circ}$  und Anilinchlorhydrat erhalten wurde. Beiden Farbstoffe zeigen demselben Schmelzpunkt ( $154^{\circ}$ ), und ein Gemisch von beiden schmolz bei derselben Temperatur. Allerdings ist zu bemerken, dass sämliche Proben sich vor dem Schmelzen dunkelfärbten.

Die Arbeit auf dem neuen umfassenden Gebiete wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Chemisches Laboratorium der Universität Helsingfors.

<sup>4</sup>) Dieser wurde, wie oben angegeben, durch Einwirkung vom Anilin-Chlorhydrat auf dem Aldehyd I erhalten.

## Magnesium- och kadmiumsulfatens diffusion.

Av

Lars W. Öholm.

I ett arbete »The Diffusion of Electrolytes» har *R. I. Davies*<sup>1</sup>) framlagt resultaten av en undersökning över magnesium- och kadmiumsulfatens diffusion i vattenlösningar. Experimenten hava utförts enligt en optisk metod, tidigare använd av *B. W. Clack*<sup>2</sup>). Metoden går ut på att mäta den av koncentrationsförändringen åstadkomna ändringen av brytningsindex i lösningen från en mättad sådan till oändlig utspädning, sedan ett stationärt tillstånd efter en längre tid inträtt i den i diffusions-tillstånd varande vätskepelaren. De resultat, till vilka dessa mätningar lett, synas mig å ena sidan så noggranna och intressanta och å andra sidan i så hög grad avvikande från alla ur tidigare undersökningar över elektrolyters diffusion erhållna, att en närmare granskning av ämnet i fråga kunde anses påkallad.

Vid alla hittills gjorda försök har det visat sig att löstas ämnens diffusibilitet stiger med lösningens utspädning, hos oleddare i allmänhet lineärt, hos elektrolyter enligt en diffusionskurva till följd av ökad dissociation och avtagande inre friktion. Där en stegring av diffusionskoefficientens värde för mycket koncentrerade lösningar uppträtt, har detta i allmänhet ansetts bero av störingar t. ex. termiska, då den konc. lösningen kommer i direkt beröring med en utspädd sådan eller med lösningsmedlet. Är utspädningsvärmnet t. ex. positivt, kan detta leda till rena konvektionsströmmar och en ämnesförskjutning, som har ingenting med diffusionen att skaffa. De ur sådana försök erhållna talen kunna ej betraktas som verkliga diffusionskoefficienter.

*Davies* försök utvisa att såväl magnesium- som kadmiumsulfat diffundera mycket starkt i koncentrerade lösningar och

<sup>1</sup>) Phil. Mag. 7. XLII. (1933).

<sup>2</sup>) Proc. Phys. Soc. 29.50. (1916); 30, 313 (1924). Enär denna tidskrift förefinnes i härvarande bibliotek först från 1925, har jag ej tillsvärdare kunnat taga närmare del av dessa arbeten. Diffusionskoefficienterna finnas anförda i Phys. Chem. Tabellen 2 Erg. Bd. sid. 190.

starkast i mättade. Diffusibiliteten avtager med utspädningen, när ett minimivärde vid ungef. 1 1/2-n lösningar för att sedan åter svagt stiga vid ytterligare utspädning. Men diffusionskoefficienten antager här aldrig så höga värden som vid de koncentrerade lösningarna. Han anför koefficienterna i absolut mått. För erhållandet av bättre jämförelse med andra värden har jag omräknat dem till den vid dessa bestämningar vanligast använda tidsenheten dygn (24 tim.), och anföras de i efterföljande tabell för den av *Davies* angifna värmegraden. Med temperaturkoefficienten  $\alpha = 0.027$  har jag därjämte omräknat dem till 20° C, kolumnen  $D_{20^\circ}$ . Varför denna temperaturkoefficient använts, anføres senare (sid. 4). *n* betecknar normaliteten, varmed, liksom överallt i det följande, förstås ekvivalent normalitet.

n	$MgSO_4$		$CdSO_4$	
	D 15.5°	D 20°	D 16.8°	D 20°
0	0.471	0.527	0.304	0.330
0.5	0.4587	0.514	0.291	0.316
1.0	0.4517	0.506	0.281	0.305
1.5	0.452	0.506	0.2748	0.299
2.0	0.467	0.523	0.2735	0.298
2.5	0.4856	0.544	0.2767	0.301
3.0	0.5096	0.571	0.2826	0.308
3.5	0.539	0.604	0.2918	0.317
4.0	0.579	0.649	0.302	0.328
4.5	0.624	0.700	0.314	0.341
5.0			0.328	0.356
6.0			0.363	0.394
7.0			0.409	0.442

Det som främst frapperar en vid betraktandet av värdena på diffusionskoefficienterna i ovanstående tabell är, såsom redan anfördes, den starka stegringen av diffusibiliteten med stigande koncentration, och det inom området 1- till 2-n lösningar uppträdande diffusionsminimet. Den diffunderande pelarens höjd var 50.2 mm och av *Davies* mätningar framgår, att minimet låg ungef. 15 mm under det rena lösningsmedlet. Man måste fråga sig huru ett sådant stationärt tillstånd kan utbildas, då på vardera sidan, isynnerhet nedåt, förefinnas mycket stora diffusionskoefficienter. Är detta tillstånd i verkligheten stationärt, eller förskjutes minimet med tiden i den ena eller andra riktningen? På dessa frågor ger *Davies* undersökning intet svar, enär mätningen, på vilken resultaten äro baserade, förefaller att vara utförd blott en enda gång. Därjämte fäster man sig vid den stora skillnaden i diffusibilitet mellan de båda sulfaten. Kadmiumsulfatets diffusionskoefficienter äro ju för utspädda lösningar, blott 60 % av värdena för motsvarande magnesiumsulfat-koncentrationer och vid koncentrerade lösningar sjunka de till 50 %.

Ifrågavarande sulfaters diffusionsförhållanden hava ej tidigare blivit nämnvärt undersökta. *Scheffer*<sup>3)</sup> anför dock följande värden för magnesiumsulfat, vilka jag också omräknat till 20° med temperaturkoefficienten 0.027. *n* betecknar lösningens normalitet, *t*° temperaturen vid försöket, *D* det av *Scheffer* anförda värdet på koefficienten vid temperaturen *t*° och koncentrationen i fråga samt  $D_{20^\circ}$  den till 20° omräknade diffusionskoefficienten.

n.	<i>t</i> °	$MgSO_4$	
		<i>D</i> .	$D_{20^\circ}$ .
0.40	10	0.34	0.43
3.23	»	0.27	0.34
0.54	5.5	0.32	0.44
2.18	»	0.28	0.38

Av ovanstående värden framgår, att diffusionskoefficienten för magnesiumsulfat starkt avtager med stigande koncentration från 0.4- till 3.23-n lösningar alltså inom ett område, där *Davies* försök redan utvisa en betydande stegring. Ej heller överensstämma de för ungef. samma koncentrationer erhållna värdena med varandra. *Scheffers* äro, såsom synes, betydligt lägre, även för mera utspädda lösningar. Över kadmiumsulfatlösningars diffusion torde endast ett äldre försök föreligga nämligen *Seitz*<sup>4)</sup>, som för en 2-n lösning anför värdet 0.246 vid 19°.

Under de senaste åren hava vid härvarande fys.kem. laboratorium de båda sulfaten använts vid några elevers övningsarbeten beträffande diffusionsföreteelsen. Försöken hava utförts med olika koncentrerade lösningar för utrönandet av salthaltens inverkan på diffusionsförloppet samt vid skilda värmegrader för erhållandet av temperaturkoefficienterna. Därvid hava använts de av mig 1901 konstruerade diffusionskärlen<sup>5)</sup>. Under diffusionstiden hava apparaterna hållits i två rum med konstant temperatur. Båda rummen äro isolerade, försedda med termoregulatorer, elektrisk uppvärmning samt anstalter för omröring av luften, varför temperaturvariationerna ej överstiga  $\pm 0.1^\circ$ . Det ena rummet är avsett för högre värmegrader omkring 20° och däröver. Det andra kan beroende av årstiden inställas på olika lägre temperaturer omkring 10° och därunder. Vad själva utförandet av experimenten och beräkningarna vidkomma, finnes detta detaljerat beskrivet i nyssanförda arbeten och kan här förbigås.

Med magnesiumsulfat hava fyra försöksserier utförts, de två första vid 22° och 14.2° omfattande koncentrationerna 0.05-;

<sup>3)</sup> Z. f. phys. Ch. 2. 401. (1888).

<sup>4)</sup> *Seitz* Wied. Ann. 64, 759. (1898).

<sup>5)</sup> Elektrolyters hydrodiffusion. Akad. avhl. Helsingfors 1902, Z. f. phys. Ch. 50, 309. (1905).

0.1-; 0.2-; 1- och 2-n, samt den tredje och fjärde vid 20° och 13° med 0.05-; 0.1-; 0.5-; 1.0-; 1.5-; 2.0-; 2.5- och 4 normala lösningar som bottenlager i apparaterna. Vad kadmiumsulfatet vidkommer föreligga endast två försöksserier vid sistanfördade värme- grader och med ända till 5-n lösningar. För kontroll har varje försök i varje serie gjorts två gånger med skilda apparater och av de därvid erhållna värdena har bildats medeltalet. Ur de vid olika koncentrationer och värmegrader erhållna medel- värdena beräknades temperaturkoefficienterna, varvid för vart- dera saltet erhöles en medeltemperaturkoefficient  $\alpha = 0.027$ . (0.026—0.028), och med denna hava alla försöksresultat om- räknats till 20°, vilka anföras i efterföljande tabell:

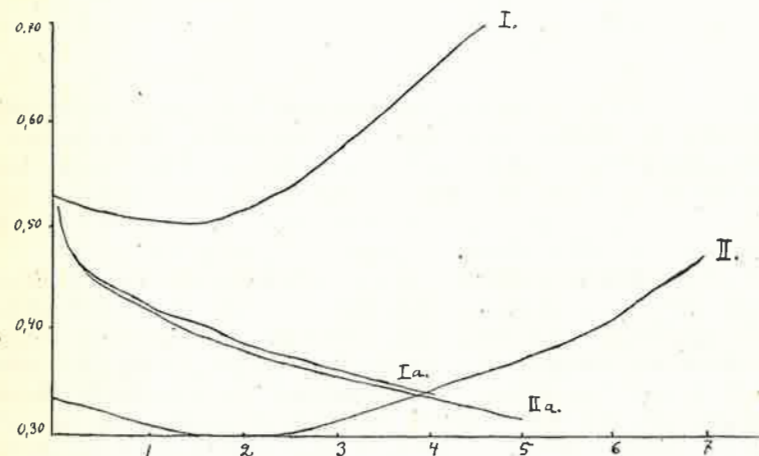
<i>MgSO</i> <sub>4</sub> .		<i>CdSO</i> <sub>4</sub> .	
n.	<i>D</i> <sub>20°</sub>	n.	<i>D</i> <sub>20°</sub>
0.05	0.520		
0.1	0.487	0.1	0.490
0.2	0.455		
0.25	0.464	0.25	0.455
0.5	0.448	0.5	0.440
1.0	0.420	1.0	0.418
1.5	0.408	1.5	0.398
2.0	0.380	2.0	0.370
4.0	0.340	2.5	0.360
		3.0	0.350
		5.0	0.320

Såsom redan anfördes utgöra visserligen ovanstående tal resultaten av några elevers övningsarbeten och kunna därför ej göra anspråk på någon vetenskaplig noggrannhet. De lämna emellertid en helt annan bild av ifrågavarande saltlösningars diffusionsförhållanden än *Davies'* och med så stora fel torde de ej vara behäftade, att diffusibiliteten, vad koncentrationens inflytande vidkommer, kunde bliva den motsatta. Man finner att de båda sulfatens diff.koefficienter rätt litet skilja sig från varandra. Värdena för *CdSO*<sub>4</sub> äro något lägre än för *MgSO*<sub>4</sub>. Men för vartdera saltet avtager diffusibiliteten med stigande koncentration hos lösningarna utan att något säkert minimi- värde uppträder, fastän sannolikhet för ett sådant vid mycket koncentrerade lösningar borde föreligga, på grund av där möj- ligen uppträdande värmestöringar. Vad *MgSO*<sub>4</sub> vidkommer, överensstämma koefficienterna i huvudsak med *Scheffers* vär- den, se sid. 3, men med resultaten erhållna enligt den av *Da- vies* använda optiska metoden föreligger ingen överensstämmelse.

Skillnaden dem emellan framträder tydligast ur en grafisk framställning av resultaten och en sådan har även *Davies* in- fört i sitt arbete å sid. 506<sup>6)</sup>. Efterföljande diffusionskurvor äro

<sup>6)</sup> L. C

konstruerade som vanligt med lösningarnas koncentrationer som abscissor och motsvarande diffusionskoefficienter som ordinator. De gälla för 20° C. Kurvorna I och II hänföra sig till *Davies mätningar*, den förra för *MgSO*<sub>4</sub> den senare för *CdSO*<sub>4</sub>. Kurvorna Ia och IIa åter åskådliggöra diffusionsresultaten för sagda salt och motsvarande koncentrationer enligt de här utförda mätningarna.



Såsom redan framhållits, observerar man omedelbart, att här ej förefinnes någon överensstämmelse emellan de enligt de båda metoderna erhållna värdena, och man måste fråga sig varpå detta kan bero.

Vad elektrolyterna vidkomma, erhåller man en viss uppfatt- ning om deras hydrodiffusions-förhållanden genom att beakta motsvarande lösningars elektrolytiska ledningsförmåga, dissocia- tionsgrad och inre friktion.

Över här ifrågavarande saltlösningars ledningsförmåga före- ligger mycket noggranna mätningar av *Kohlrausch*, *Grüneisen* och *Foster*<sup>7)</sup>. Koncentrationsområdet sträcker sig från 5- till 0.0001-n lösning vid 18° C. Av tabellerna framgår, att för 0.0001-n lösningar  $\Delta = 109.85$  för  $\frac{1}{2}$  *MgSO*<sub>4</sub> och  $\Delta = 109.84$  för  $\frac{1}{2}$  *CdSO*<sub>4</sub>, vilka värden måste anses identiska. Lednings- förmågan hos 5-n lösningar är mycket liten, 8.8 för det förra och 8.5 för det senare saltet. Men den stiger starkt och kon- tinuerligt med utspädningen och man torde ej begå alltför stort fel genom att sätta 111 som värde på  $\Delta_{\infty} 18^{\circ}$  för såväl *Mg-* som *CdSO*<sub>4</sub>. Om man, med tillhjälp av i nämnda tabeller anförda värden och ovan antagna  $\Delta_{\infty}$ -värde, beräknar dissocia-

<sup>7)</sup> Phys. chem. Tabellen II 1080—1082. (1923).

tionsgraden  $\alpha$  för nedan anförda normaliteter, erhålles följande: ( $\alpha$  uttryckt i %).

n.	$\frac{1}{2}$ MgSO <sub>4</sub> $\alpha$ %.	$\frac{1}{2}$ CdSO <sub>4</sub> $\alpha$ %.	n.	$\frac{1}{2}$ MgSO <sub>4</sub> $\alpha$ %.	$\frac{1}{2}$ CdSO <sub>4</sub> $\alpha$ %.
0.01	69	63	1	26	21.2
0.02	61	55	2	19.3	16
0.05	51	45	3	14.5	12
0.1	45	38	4	11	9
0.2	39	32	5	8	7.6
0.5	—	26			

Dessa salt äro sålunda i koncentrerade lösningar mycket litet dissocierade, MgSO<sub>4</sub> dock något mera än CdSO<sub>4</sub>. Men dissociationsgraden stiger starkt med utspädningen. Från 5- till 1-n lösning finna vi hos det förra en stegring om 18 % och hos det senare 13.6 %, samt från 1-n till 0.1-n 19 % resp. 16.8 % och från 0.1- till 0.01 normala lösningar 24 % resp. 25 %.

Vad mycket utspädda lösningar vidkomma, där de diffunderande delarna i huvudsak utgöras av joner, böra diffusion, ledningsförmåga och dissociation förlöpa parallellt även i den händelse att solvation föreligger, ty denna gör sig lika gällande i vardera fallet. *Med beaktande av ovanstående böra sålunda MgSO<sub>4</sub> och CaSO<sub>4</sub> i utspädda lösningar hava ungef. samma diffusibilitet*, och härmed överensstämma även de å sid. 4 anförda värdena på diffusionskoefficienterna.

Vid mycket koncentrerade lösningar, där huvudsakligen molekyler och möjligen dubbel- och flerfaldiga molekyler diffundera, kunna förhållandena naturligtvis bliva något andra. En mindre dissociation hos kadmiumsulfatet i koncentrerade lösningar kunde tyda på en lägre diffusionskoefficient, åtminstone vad jondiffusionen vidkommer. Men i ingen händelse kan skillnaden i detta hänseende vara alltför stor, enär, på grund av den låga diss.graden, här huvudsakligen molekyler diffundera.

En viktig faktor vid diffusionsföreteelsen är ifrågavarande lösningars fluiditet och återstår att se huru de nämnda salten förhålla sig i detta hänseende. En undersökning över dessa saltlösningars inre friktion vid 25° föreligger av *Wagner*<sup>8)</sup> redan från 1890. Då hans mätningar emellertid omfatta ett rätt inskränkt koncentrationsgebit och andra mätningsresultat, för så vitt jag vet, ej föreligga, är jag åter tvungen att använda tal som resulterat ur härvarande studerandes övningsarbeten, fastän de ej kunna anses särskilt noggranna. De gälla för 20° och de i nedanstående tabell anförda friktionskoefficienterna äro i likhet med *Wagners* relativa, d. v. s. vattnets inre friktion är satt = 1 vid värmegraden ifråga. För MgSO<sub>4</sub> föreligga två

<sup>8)</sup> Z. f. phys. Chem. 5. 31. (1890).

mätningsserier vid 20° förutom *Wagners* värden vid 25°, vilka anföras först.

n.	$\eta$ 25° ( <i>Wagner</i> .)		$\eta$ 20°		
	CdSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	CdSO <sub>4</sub>
0.05			1.018	1.020	1.0196
0.1			1.035	1.042	1.036
0.125	1.034	1.032			
0.20			1.069		
0.25	1.078	1.0784		1.083	1.081
0.5	1.1574	1.1639		1.170	1.149
1.0	1.3476	1.3673	1.379	1.380	1.357
1.5				1.670	1.568
2.0			1.940	1.948	1.834
2.5					2.269
3.0					2.613
4.0				4.021	
5.0					6.514

Anförda tal utvisa en stark ökning av inre friktionen hos lösningarna av MgSO<sub>4</sub> och CdSO<sub>4</sub> med stigande salthalt. Isynnerhet hos koncentrerade lösningar blir den mycket stor. Vad motsvarande värden inom de skilda serierna, jämförda med varandra, vidkomma, förefinnes ju ej någon särskilt god överensstämmelse, men i huvudsak äro de lika. (Jämför t. ex.  $\eta$ -värdena för 1-normala lösningar, *Wagners* för 25° och de här utförda försöken vid 20°). En jämförelse mellan inre friktionsvärdena för lika koncentrerade lösningar visar, att i detta hänseende ingen väsentlig skillnad förefinnes mellan de båda metallsalten, så länge koncentrationen är låg. Men från och med 0.5-n lösningar finner man av såväl *Wagners* som av de här utförda försöken, att kadmiumsulfatet utvisar en något större fluiditet än magnesiumsulfatet vid samma koncentration och skillnaden blir desto märkbarare, ju mer salthalten i lösningen stiger. Någon alldeles påfallande olikhet föreligger dock ej.

Såväl dissociationsgrad som elektrolytisk ledningsförmåga och inre friktion hos dessa saltlösningar tyda sålunda på, att de båda sulfaten böra hava ungefär samma diffusionskoefficienter, åtminstone i starkt utspädda lösningar. I mera koncentrerade kunna koefficienterna något differera från varandra på grund av skillnaden i diss. grad och fluiditet och där möjligen uppträdande värmestöringar (utspädningsvärmets se sid. 62—63). Av anförda omständigheter framgår vidare, att diffusionskoefficienten för vardera saltet bör avtaga med stigande koncentration hos lösningen och ingenting tyder på, att ett minimivärde skulle föreligga, åtminstone ej vid så utspädda lösningar som 1—2 normala. Allt detta bekräftas genom de här utförda försöken.

*Davies* undersökning har emellertid lett till helt andra resul-

tat, och det framstår alldeles tydligt att de två metoderna ej lämna samma diffusionskoefficienter.

Utan att i detta sammanhang ingå på en granskning av de olika optiska diffusionsmetoderna, uppställer sig dock frågan huruvida man med den anordning, som använts vid *Davies* försök, överhuvud kan tala om en diffusion i verklig mening, d. v. s. om en förskjutning av den lösta substansen inom lösningsmedlet från ett högre till ett lägre koncentrationsområde utan störingar. Inom den 5 cm höga vätskepelaren hava vi ett koncentrationsfall från absolut mättad lösning till det nästan rena lösningsmedlet och omedelbart under pelaren fast salt, som hela tiden löser sig i en mättad lösning. Inom detta trångt begränsade område måste försiggå alla de företeelser, som åtfölja överförandet av det fasta saltet i lösning under den diffunderande pelaren och den mättade lösningens utspädning. Härunder uppdelas stora molekyler i enkla, dessa åter dissocieras i joner och alla hithörande processer äro åtföljda av värmetoningar, vilka utspelas här inom en 5 cm hög rymd. Man har svårt att tänka sig, att den samtidigt pågående diffusionen kan ske utan störingar. Vad de använda saltens lösning i vatten och lösningarnas utspädning vidkommer, må följande omständigheter anföras.

I samband med undersökningarna över Westonelementets termokemi hava en hel del bestämningar gjorts angående de värmetoningar, som uppträda vid lösning av kadmiumsulfatet och vid lösningens utspädning. Redan *Holsboer*<sup>9)</sup> visar att det teoretiska lösningsvärmets värde är negativt och per mol.  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O} = -1221$  cal. Däremot är utspädningsvärmets värde positivt och likaså lösningsvärmets, i fall  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$  löses till  $\text{CdSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , vilket framgår därav, att

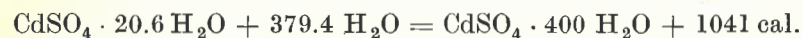
för x = 13.6	blir den utvecklade värmemängden	870 cal.
» x = 50.6	» » » »	2118 »
» x = 400	» » » »	2530 »

Han anför därjämte att den kurva, som anger värmeutvecklingens beroende av koncentrationen, visar vid koncentrerade lösningar en mycket brant stigning, vilket tyder på att utspädningsvärmets värde i närheten av mättningspunkten måste hava ett mycket högt värde. *Steinwehr*<sup>10)</sup> har senare erhållit något lägre värde för det teoretiska lösningsvärmets värde, nämligen — 967 cal, men i vartdera fallet är det negativt. Även han anför rätt höga värden på utspädningsvärmets värde, alla positiva. För det differentials utspädningsvärmets värde d. v. s. den värmetoning, som

<sup>9)</sup> Z. f. phys. Chem. 39. 691. (1902).

<sup>10)</sup> » » » » 88. 229. (1914).

uppstår vid tillsats av 1 mol. vatten till en oändlig mängd lösning, anföres värdet + 162.8 cal. och för utspädningen



Det differentials lösningsvärmets värde för  $\text{CdSO}_4 \cdot 440.6 \text{H}_2\text{O}$  är enligt *Cohen*<sup>11)</sup> 10627 cal.

Vad magnesiumsulfatet vidkommer är enligt *Thomsen*<sup>12)</sup> lösningsvärmets värde för  $\text{MgSO}_4$  i 400 mol.  $\text{H}_2\text{O}$  20280 cal. Emellertid är heptahydratets hydrationsvärme 24080 cal., varför  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i 400 mol.  $\text{H}_2\text{O}$  blir — 3800 cal., alltså negativt. Men utspädningsvärmets värde är även här positivt, som framgår därav att vid utspädning av en lösning innehållande 1 mol salt på 20 mol vatten till lösningar med 50, 100 och 200 mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bliva värmetoningarna 279-, 324- och 393 cal.

Det är tydligt att här nämnda värmetoningar skola påverka diffusionen, en avkylning sänker värdet på koefficienten, en uppvärmning ökar det. Är den diffunderande lösningen (bottenlagret) utspädd, medför en genom diffusionen åstadkommen ytterligare utspädning en så ringa effekt, att den kan negligeras, i synnerhet som koncentrationsändringen sker mycket långsamt. Men är lösningen koncentrerad och kommer den, som vid de här utförda försöken med de av mig använda apparaterna, i direkt kontakt med lösningsmedlet, kan värmeeffekten bli betydande. Man observerar detta även därav, att koncentrationsvärdena från det andra lagret, där störingen till en början är störst, i många fall utfalla så osäkra, att de ej komma in på rätt plats i de *Stefanska* tabellerna utan måste uteslutas vid beräkningen. Då de här använda saltlösningarnas utspädningsvärme är positivt, verkar detta en stegring av koefficientens värde vid koncentrerade lösningar och det är troligt att de anförda D-värdena för de mest koncentrerade lösningarna äro något för höga och att kurvorna Ia och IIa borde sjunka mera åt den koncentrerade sidan, än vad de göra enligt mättningsresultaten.

Som illustration av det nyss anförda har valts följande diffusionsförsök med 5-n  $\text{CdSO}_4$  lösning, vid vars utspädning enligt *Holsboer*, en betydande värmeutveckling äger um. Diffusionstiden utgjorde 0.66 dygn, så att endast ungef. 1/40 av substansmängden nått det översta lagret. Efter experimentets avbrott erhöles följande relativa värden på substansmängderna C, dem motsvarande normaliteter n och argument x enligt de av *Kawalki* omräknade *Stefanska* tabellerna samt de ur dessa x-värden uträknade diffusionskoefficienterna D. Lagren

<sup>11)</sup> Z. f. phys. chem. 96. 259. (1920).

<sup>12)</sup> Thermochem. Untersch. 3. 284.

räknas nedifrån uppåt, så att bottenlagret är betecknat med I. Temperaturen var ungef.  $22^\circ$  och  $(h/2)^2 = 0.08722$ .

	C	n	x	D
I	5,625	2.81	0.3835	0.345
II	3,069	1.54	0.5044	0.262
III	1,038	0.52	0.3697	0.357
IV	268	0.13	0.3829	0.339

Att av detta försök draga den slutsatsen, att diffusionskoefficienten för  $1\frac{1}{2}$ -n  $\text{CdSO}_4$ -lösning skulle uppvisa ett minimivärde 0.262 vore ett rent felslut. Koefficientens låga värde beror ej på en ringa diffusion i detta skickt utan tvärtom på en för stor saltöverföring. Till följd av den genom diffusionen skeende utspädningen och därav följande uppvärmning av det andra lagret har här en större saltmängd övergått i det tredje, möjligen även genom konvektionsströmmar, än vad som indiffererat från det första. Därav den låga substansmängden med åtföljande lågt D-värde, men i stället för höga värden på vardera kvantiteten vis å vis det tredje skicket. Om diffusionen fått fortgå en längre tid, hade resultaten blivit helt andra och för ungef. två ggr så lång tid, då man kommer till x-värden ungef. 0.13 och då i det översta lagret redan finnes  $1/8$  av hela substansmängden, har så mycket vatten ingått i första lagret att även där utspädningsvärmnet gör sig gällande och koefficienten för det andra blir hög, ungef. 0.37, men sjunker för det tredje till 0.32 enligt här utförda försök.

Av det sagda torde framgå, att det är rätt vanskligt att utföra diffusionsförsök med koncentrerade lösningar, i fall dessa vid utspädning giva upphov till värmetoningar, och huru man än vid försöken beaktar dessa omständigheter vid utväljandet av lämplig diffusionstid o. s. v., torde koefficienterna i varje fall bli för höga, så snart värmeutveckling eger rum. För övrigt hava försök med koncentrerade lösningar endast i få fall utförts, emedan de ej kunna teoretiskt utnyttjas. Det är först, sedan lösningen blivit så utspädd, att den diffunderande substansen rör sig i det närmaste i det rena lösningsmedlet, som resultaten erbjuda teoretiskt intresse. Vid *Davies* försök måste man väl antaga, att omedelbart under vätskepelaren föreligger en avkylning, vilken följes av en småningom skeende uppvärmning inom den diffunderande vätskan.

De här anförda värmestöringarna torde dock ej räcka till att förklara olikheterna i resultaten erhållna enligt de två metoderna, ty därtill skilja de sig i alltför hög grad från varandra. Den optiska metoden, såsom den använts av *Davies* för bestämning och beräkning av diffusionens beroende av lösningens koncentration, är sist och slutligen baserad på helt andra synpunkter än dem man tidigare lagt till grund för försöken och

beräkningarna. Enligt det vanligast använda av *Graham* och *Scheffer* ursprungligen införda betraktelsesättet förstår man med diffusionskoefficient för t. ex. 1-n  $\text{KCl}$  det medelvärde, som erhålles vid beräkningen av D ur de olika lagren, sedan diffusionen försiggått en viss tid och då bottenlagret ursprungligen bestått av en 1-n  $\text{KCl}$  lösning. På samma sätt bestämmes den för alla andra koncentrationer, vilka D-värden sedan jämföras med varandra. Endast i vissa fall har man räknat med ett slags medelkoncentration för hela den i diffusionstillstånd varande pelaren. (Se t. ex. *Elektrolyters hydrodiffusion*. Sid. 23 och 96—99 n'-värdena)<sup>13</sup>). Det väsentliga här är att diffusionen skall försiggå till en början i det rena lösningsmedlet och senare i en i förhållandet till bottenlagret jämförelsevis utspädd lösning. Detta betraktelsesätt har även legat till grund för den av *Cohen*<sup>14</sup>) utarbetade *precisionsmetoden*, där han i allmänhet låtit diffusionen fortskrida så länge att  $1/6$  av substansmängden nått det översta, fjärde lagret. Tillämpas ovensagda på *Davies* försök, så gäller detta där endast i någon mån för skicket närmast lösningsmedlet. Men i alla övriga försiggår diffusionen i en lösning av samma substans från ett skickt av något högre till ett sådant av något lägre koncentration och de härur beräknade koefficienterna äro enligt honom diffusionskoefficienter för i frågavarande koncentrationer från och med den mättade lösningen vid pelarens bas till den oändligt utspädda i dess översta del. Vid mera konc. lösningar är sålunda ej alls fråga om diffusion i lösningsmedlet och själva bottenlagrets salthalt är oföränderlig. Men även i detta fall borde ämnen, som t. ex.  $\text{Cd}$ - och  $\text{MgSO}_4$ , vilka i sitt fys. kemiska förhållande förövrigt äro så lika varandra, såsom tidigare påvisats, uppvisa ungef. samma diffusibilitet, vilket dock ej synes framgå ur *Davies* mätningar.

Den nya optiska metoden borde därför bli föremål för en noggrann undersökning, särskilt vad minimet och de höga värdena på diffusionskoefficienterna i koncentrerade lösningar vidkomma. Huru förhåller det sig t. ex., om mätningar utföras varje dag under en längre tid. Förblir minimet på samma plats, eller eger en förskjutning rum i den ena el. andra riktningen? Man måste även fråga sig huru resultaten utfalla, om det undre kärlet ej är fyllt med kristaller och mättad lösning utan med en utspädd sådan. Uppträder då också ett minimum och vid vilken koncentration, och huru förhåller sig minimet slutligen till temperaturen? Likaså förtjäna de höga koefficientvärdena för koncentrerade lösningar beaktande. Man kunde ännu förstå dem, om den lösta substansen skulle diffundera

<sup>13</sup>) L. C.

<sup>14</sup>) Z. f. phys. Chem. 103. 349. (1923).

direkt i lösningsmedlet. Men nu sker detta i en lösning av obetydligt lägre koncentration och det är svårt att inse, med kännedom om dessa lösningars stora inre friktion och den ringa koncentrationsdifferensen, huru en så stark saltöverföring där kan ega rum.

Framförallt borde försök utföras med odissocierade substanser som t. ex. socker, där förhållandena äro enklare än vid elektrolyter och alla hittills utförda experiment visat ett tydligt och nästan lineärt avtagande av diffusionskoefficienten med stigande koncentration hos lösningen, utan något minimivärde. Leda de optiska bestämningarna till avvikande resultat, måste något metodiskt fel föreligga. Här berörda frågor borde tillfredsställande besvaras, innan denna metod, som förefaller att vara mycket elegant och noggrann, blir allmänt använd vid bestämmandet av diffusionskoefficienterna.

#### Deutsches Referat.

Der Verf. kritisiert die von *Davies*<sup>15)</sup> bei Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Elektrolyte verwendete optische Methode. Er zeigt dass die dabei erhaltenen Werte für  $MgSO_4$  und  $CdSO_4$  mit den nach anderen Methoden gefundenen gar nicht übereinstimmen. Sie stimmen auch nicht mit übrigen phys. chem. Verhältnissen dieser Salze, welche auf gleich grossen Koeffizienten für den beiden Substanzen deuten, überein. Dies ist durch Versuche an seinem Laboratorium bestätigt.

Phys. Chem. Laboratorium d. Universität. Helsingfors.

<sup>15)</sup> Phil. Mag. 7. XLII. (1933).

## Tallohalogenidernas förhållande till jodlösningar.

Av

Ragnar Lydén.

De betingelser, under vilka jod adderas till tallojodid, hava ingående undersökts av *Abegg* och *Maitland*<sup>1)</sup>, vilka visat, att lösningar av jod i tetraklormetan och koldisulfid överföra tallojodid i  $Tl_6J_8$  resp.  $TlJ_3$ . Den erhållna joderingsproduktens sammansättning visade sig vara beroende av den omgivande jodlösningens koncentration, i det att bildningen av nämnda föreningar förutsätter en viss minimikoncentration med avseende å fri jod. Förf. till föreliggande uppsats har även undersökt de betingelser, under vilka tallojodid övergår i högre joderingsprodukter ävensom de förhållanden, under vilka högre talliumjodider dekomponeras.<sup>2)</sup>

Nedan beskrivna försök hava utförts med syfte att erhålla kännedom om den inverkan jod i olika lösningsmedel utövar på talloklorid och tallobromid. Då nämnda föreningar visade sig vara lösliga i riklig mängd i alkohollösningar av jod, hava som lösningsmedel huvudsakligen metyl- och etylalkohol använts. En anmärkningsvärd skillnad, som kan iakttagas mellan talloklorid och -bromid å ena sidan och tallojodid å den andra, är att de förstnämnda, då de uppträda som bottensubstans i en jodlösning, ej visa någon som helst tendens att bilda en jodhaltig additionsprodukt som fast fas, medan däremot tallojodiden i hög grad visar denna benägenhet och bildar en fast fas med sammansättningen  $Tl_3J_4(Tl_6J_8)$ , utom att därjämte en av jodlösningens koncentration beroende kvantitet tallojodid löser sig under bildning av additionsprodukten  $TlJ_3$  ( $TlJ \cdot J_2$ ).

Tallokloridens resp. -bromidens löslighet i alkoholiska jodlösningar beror utan tvivel därpå, att tallohalogeniderna med jod bilda additionsprodukter, vilka, såsom ur försöksresultaten

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. 49, s. 341 [1906].

<sup>2)</sup> Finska Kemistsamf. Medd. XLI, s. 34—53. [1932].

framgår, äro stabila i en lösning, som jämte additionsprodukterna, vilka kunna antagas äga sammansättningen  $TlCl \cdot J_2$  resp.  $TlBr \cdot J_2$ , ytterligare innehåller fri jod. Den fasta fasen utgöres av oförändrade tallohalogenider. En omständighet, som är värd uppmärksamhet, är den roll själva lösningsmedlet spelar vid bildningen av additionsprodukterna. Den största lösligheten visa tallohalogeniderna i jod-metylalkohol, medan jod-etylalkohol verkar något mindre lösande. Av högre alkoholer har endast n-propylalkohol använts, varvid tallokloridens löslighet i  $J_2 \cdot C_3H_7OH$  undersöktes. Resultatet ådagalade att tallokloridens löslighet i detta fall är mindre än i metyl- och etylalkohollösningar av jod. Vidare användes såsom lösningsmedel dietyleter ävensom blandningar av dietyleter och etylalkohol. Härvid iakttogs, att tallohalogenidernas löslighet i jod-dietyleter är jämförelsevis ringa, då däremot jod löst i en blandning av dietyleter och etylalkohol i lika volymer, på  $TlCl$  utövade en lösande förmåga, som överträffade etylalkoholjodlösningens. Ifall jodlösningen bereddes av 3 volymer etyleter och 1 volym etylalkohol, observerades en betydande minskning i tallokloridens löslighet.

Undersökningen av tallohalogenidernas löslighet i jod-etylalkohol utsträcktes vidare, sålunda att de alkohollösliga halogeniderna av litium tillfogades som lösningskomponenter. Vid de särskilda försöken användes motsvarande halogenider av tallium och litium. I detta fall avvika försöksbetingelserna betydligt, emedan här, utom att jod adderas till tallohalogeniden, den i lösningen närvarande litiumhalogeniden genom komplexbildning giver upphov åt litiumtallohalogeniderna  $LiTlCl_2J_2$  och  $LiTlBr_2J_2$ . Dessa föreningar giva lösningen en gulröd färg, som är helt olik den mörkbruna färg, lösningar utan tillsats av Li-halogenider förete. På grund av den i lösningen skeende komplexbildningen var tallohalogenidernas löslighet självfallet betydligt större än i frånvaro av litiumhalogenider.

Ytterligare har tallojodidens förhållande till jod-alkohollösning studerats, varvid även litiumjodid använts som lösningskomponent.

För det värdefulla bistånd stud. *Torsten Kahlson* givit mig vid den del av det experimentella arbetet, som berör tallokloridens löslighet i jod-alkohollösningar, ber jag här få betyga min tacksamhet.

### Talloklorid.

I. *Talloklorid-jod-metylalkohol.* Försöken utfördes så att noga avvägda kvantiteter talloklorid och jod i en med tättslutande glaspropp försedd flaska övergöts med en avmätt volym

metylalkohol<sup>3)</sup>. Flaskorna jämte innehåll uppbevarades under 5 dygns tid och omskakades upprepade gånger dagligen, varefter den olösta tallokloriden avfilterades i Jena-glasfilterdegel, tvättades med alkohol och uppvägdes efter upphettning till 120°.

Utgångsämnen användes i följande kvantiteter:

Försök	Tl Cl	J <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	Molförhållande Tl Cl : J <sub>2</sub>
1.	1.1993 gr	1.9038 gr	50 ml	1 : 1.5
2.	1.1993 »	1.2692 »	50 »	1 : 1
3.	1.1993 »	0.6346 »	50 »	1 : 0.5
4.	1.1993 »	0.3173 »	50 »	1 : 0.25
5.	1.1993 »	0.2116 »	50 »	1 : 0.1667
6.	1.1993 »	1.4267 »	50 »	1 : 1.124

Efter 5 dygns reaktionstid (temp. 18°—20°) avfilterades den olösta tallokloriden. Resultaten framgå ur nedanstående tabell:

Försök N:o	Botten- substans Tl Cl	L ö s n i n g			Molför- hållande Löst TlCl : fri J <sub>2</sub>
		Tl Cl	Vid Tl Cl bunden J <sub>2</sub>	Fri J <sub>2</sub>	
1	—	1.1993 gr	1.2692 gr	0.6346 gr	—
2	0.1324 gr	1.0669 »	1.1291 »	0.1401 »	1 : 0.124
3	0.6465 »	0.5528 »	0.5850 »	0.0496 »	1 : 0.087
4	0.9110 »	0.2883 »	0.3051 »	0.0122 »	1 : 0.040
5	1.0065 »	0.1928 »	0.2040 »	0.0076 »	1 : 0.038
6	0.0021 »	1.1972 »	1.2670 »	0.1597 »	1 : 0.125

Försöksresultaten ådagalägga, att den molekyllära proportionaliteten mellan i lösning befintlig talloklorid, vilken såsom tidigare framhållits, antages bilda additionsföreningen  $TlCl \cdot J_2$ , samt fri, vid  $TlCl$  obunden jod är varierande, i det att en utspädd jodlösning upplöser en relativt större kvantitet talloklorid än en mera koncentrerad.

II. *Talloklorid-jod-etylalkohol (96 %).* Försöken utfördes på samma sätt som i föregående fall, utom att reaktionstiden för denna serie var 7 dygn. För försöken användes utgångsämnen i följande kvantiteter:

Försök:	Tl Cl	J <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (96 %)	Molförhållande Tl Cl : J <sub>2</sub>
1.	2.3986 gr	3.8076 gr	100 ml	1 : 1.5
2.	2.3986 »	2.5384 »	100 »	1 : 1
3.	2.3986 »	1.2692 »	100 »	1 : 0.5
4.	2.3986 »	0.6346 »	100 »	1 : 0.25
5.	2.3986 »	0.4231 »	100 »	1 : 0.1667

<sup>3)</sup> Metylalkoholen var *De Haën-Riedels* rena preparat, vilket ytterligare omdestillerades över kalciumoxid.

Efter 7 dygns reaktionstid avfiltrerades den olösta tallokloriden, som uppvägdes efter upphettning till 120°. Resultaten anföras i följande tabell:

Försök N:o	Botten- substans Tl Cl	L ö s n i n g			Molför- hållande Löst TlCl : friJ <sub>2</sub>
		Tl Cl	Vid Tl Cl bunden J <sub>2</sub>	Fri J <sub>2</sub>	
1	0.4820 gr	1.9166 gr	2.0283 gr	1.7793 gr	1 : 0.876
2	1.0852 »	1.3134 »	1.3900 »	1.1484 »	1 : 0.832
3	1.7174 »	0.6812 »	0.7209 »	0.5483 »	1 : 0.760
4	2.0451 »	0.3535 »	0.3741 »	0.2605 »	1 : 0.699
5	2.1475 »	0.2511 »	0.2657 »	0.1574 »	1 : 0.592

Ur resultaten framgår, att tallokloridens löslighet i jod-etylalkohollösning är betydligt mindre än i jod-metylalkohollösning, ehuru lösningens koncentration med avseende å jod är densamma. Vidare observeras, att molförhållandet mellan löst talloklorid och fri jod förändras med avtagande jodkoncentration i det att en mera utspädd jod-alkohollösning upplöser en relativt större kvantitet talloklorid.

III. *Talloklorid-jod-etylalkohol (abs)*. Försöksbetingelserna voro samma som i de föregående fallen. Reaktionstiden utgjorde 5 dygn. Den absoluta alkoholen erhöles genom destillation av med vattenfritt kopparsulfat torkad etylalkohol över kalciumoxid. Utgångsämnen användes i följande kvantiteter:

Försök	Tl Cl	J <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (abs.)	Molförhållande Tl Cl : J <sub>2</sub>
1	1.1993 gr	1.9038 gr	50 ml	1 : 1.5
2	1.1993 »	1.2692 »	50 »	1 : 1
3	1.1993 »	0.6346 »	50 »	1 : 0.5
4	1.1993 »	0.3173 »	50 »	1 : 0.25
5	1.1993 »	0.2116 »	50 »	1 : 0.1667
6	1.1993 »	2.1467 »	50 »	1 : 1.691

Vid analys erhöles följande resultat:

Försök N:o	Botten- substans Tl Cl	L ö s n i n g			Molför- hållande Löst TlCl : fri J <sub>2</sub>
		Tl Cl	Vid Tl Cl bunden J <sub>2</sub>	Fri J <sub>2</sub>	
1	0.1372 gr	1.0621 gr	1.1240 gr	0.7798 gr	1 : 0.693
2	0.4838 »	0.7155 »	0.7572 »	0.5120 »	1 : 0.676
3	0.8318 »	0.3675 »	0.3889 »	0.2457 »	1 : 0.628
4	1.0074 »	0.1919 »	0.2031 »	0.1142 »	1 : 0.562
5	1.0692 »	0.1301 »	0.1377 »	0.0739 »	1 : 0.539
6	0.0092 »	1.1901 »	1.2595 »	0.8872 »	1 : 0.705

Ovanstående tabellariska översikt visar i likhet med resultaten av systemen I och II, att molförhållandet mellan i lösning befintlig talloklorid och den överskjutande jodmängden är varierande och att en utspädd jodlösning löser en relativt större kvantitet talloklorid. Därjämte iakttages, att en lösning av jod i absolut etylalkohol i betydligt högre grad verkar lösende på talloklorid än alkohol av 96 % styrka. Härur framgår att redan en obetydlig vattenhalt i alkoholen i avsevärd grad förminskar betingelserna för uppkomsten av en i alkohol löslig additionsprodukt av talloklorid och jod.

IV. *Talloklorid-jod-n-propylalkohol*. För att erhålla kännedom om tallokloridens löslighet i jod-propylalkohollösning utfördes tvänne försök, varvid reaktionstiden utgjorde 5 dygn. Utgångsämnen användes i följande kvantiteter:

Försök:	Tl Cl	J <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	Molförhållande TlJ : J <sub>2</sub>
1	1.1993 gr	1.9038 gr	50 ml	1 : 1.5
2	1.1993 »	0.3173 »	50 »	1 : 0.25

Analysresultaten anföras i nedanstående tabell:

Försök N:o	Botten- substans Tl Cl	L ö s n i n g			Molför- hållande Löst TlCl : fri J <sub>2</sub>
		Tl Cl	Vid Tl Cl bunden J <sub>2</sub>	Fri J <sub>2</sub>	
1	0.3734 gr	0.8259 gr	0.8740 gr	1.0298 gr	1 : 1.177
2	1.0382 »	0.1611 »	0.1705 »	0.1468 »	1 : 0.865

Ovan relaterade tvänne försök visa, att tallokloridens löslighet i jod-n-propylalkohollösning är betydligt mindre än i såväl metylalkohol som i etylalkohol. Ur molförhållandet mellan i lösning befintlig talloklorid och såsom fri beräknad jod framgår, att en jod-propylalkohollösning vid lösningens utspädning förmår lösa en relativt större kvantitet talloklorid.

V. *Talloklorid-jod-dietyleter*. Emedan några förberedande kvalitativa försök att lösa talloklorid i en lösning av jod i dietyleter gävo ett resultat, som tydde på att tallokloriden endast i ytterst ringa grad påverkades av jod-eterlösningen, utfördes ett försök, varvid som utgångsämnen användes 1,1993 gr talloklorid, 1,9038 gr jod och 50 ml absolut eter, vilka inneslutna i en flaska förvarades 5 dygn under ofta upprepade omskakning. Vid avfiltrering av den kvarblivna bottensubstansen, som bestod av ren talloklorid erhöles 1,1172 gr därav. Lösningens halt av

TlCl var alltså endast 0,0821 gr, utgörande 6.84 % av den ursprungliga mängden.

VI. *Talloklorid-jod-etylalkohol-dietyleter.* Enär försöket att lösa talloklorid i en eterlösning av jod ådagalagt, att tallokloridens löslighet under nämnda betingelser är synnerligen obetydlig i jämförelse med resultatet av de försök, som utförts med alkoholer som lösningsmedel, utfördes tvänne försöksserier, varvid i det ena fallet (a) en blandning av lika volymer etylalkohol (96 %) och dietyleter och i det andra (b) en blandning av etylalkohol (96 %) och dietyleter i volymförhållandet 1 : 3 användes som lösningsmedel. Reaktionstiden utgjorde 5 dygn, varunder de i med inslipad glaspropp försedda flaskor inneslutna jodlösningarna jämte talloklorid upprepade gånger omskakades.

a. Utgångsämnen användes i nedanförda kvantiteter:

Försök	Tl Cl	J <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O (1 vol. + 1 vol.)	Molförhållande Tl Cl : J <sub>2</sub>
1	1.1993 gr	1.9038 gr	50 ml	1 : 1.5
2	1.1993 »	1.2692 »	50 »	1 : 1
3	1.1993 »	0.6346 »	50 »	1 : 0.5
4	1.1993 »	0.3176 »	50 »	1 : 0.25
5	1.1993 »	0.2116 »	50 »	1 : 0.1667

Analysresultaten framgå ur nedanstående tabell:

Försök N:o	Botten- substans Tl Cl	Lösning			Molför- hållande Löst TlCl : fri J <sub>2</sub>
		Tl Cl	Vid Tl Cl bunden J <sub>2</sub>	Fri J <sub>2</sub>	
1	0.1192 gr	1.0801 gr	1.1431 gr	0.7607 gr	1 : 0.666
2	0.4691 »	0.7302 »	0.7728 »	0.4964 »	1 : 0.642
3	0.8276 »	0.3717 »	0.3934 »	0.2412 »	1 : 0.613
4	1.0052 »	0.1941 »	0.2054 »	0.1122 »	1 : 0.549
5	1.0691 »	0.1302 »	0.1378 »	0.0738 »	1 : 0.535

b. För försöksserien användes följande kvantiteter av utgångsämnen:

Försök	Tl Cl	J <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O (1 vol. + 3 vol.)	Molförhållande Tl Cl : J <sub>2</sub>
1	1.1993 gr	1.9038 gr	50 ml	1 : 1.5
2	1.1993 »	1.2692 »	50 »	1 : 1
3	1.1993 »	0.6346 »	50 »	1 : 0.5
4	1.1993 »	0.3173 »	50 »	1 : 0.25
5	1.1993 »	0.2116 »	50 »	1 : 0.1667

Resultaten av analyserna återfinnas i följande tabell:

Försök N:o	Botten- substans Tl Cl	Lösning			Molför- hållande Löst TlCl : fri J <sub>2</sub>
		Tl Cl	Vid Tl Cl bunden J <sub>2</sub>	Fri J <sub>2</sub>	
1	0.3187 gr	0.8806 gr	0.9319 gr	0.9719 gr	1 : 1.044
2	0.6062 »	0.5931 »	0.6277 »	0.6415 »	1 : 1.022
3	0.8881 »	0.3112 »	0.3293 »	0.3053 »	1 : 0.928
4	1.0398 »	0.1595 »	0.1688 »	0.1485 »	1 : 0.880
5	1.0896 »	0.1097 »	0.1161 »	0.0955 »	1 : 0.823

Ur resultaten av försöksserierna framgår, att tallokloridens löslighet i ekvinnormala lösningar av jod i etylalkohol-eterblandning avtager med ökad eterhalt i den som lösningsmedel använda blandningen. Vidare observeras, att utspädda jodlösningar upptaga en relativt större kvantitet talloklorid än de koncentrerade, vilket visar sig däri, att molförhållandet mellan i lösning befintlig talloklorid och fri jod med avtagande totalkoncentration för jod förändras så att den fria jodens molära koncentrationstal minskas. En omständighet, som ytterligare förtjänar uppmärksamhet, är att tallokloridens löslighet i jod-etylalkohol-etyleter är större än i jod-etylalkohol i det fall, att etylalkohol-etyleterblandningen innehåller lika volymer av komponenterna medan en jodlösning i etylalkohol-etyleterblandning med komponenterna i volymförhållandet 1 : 3 upptager en betydligt mindre kvantitet TlCl än en lösning av jod i såväl absolut som 96 %-ig etylalkohol. Då frågan om tallokloridens löslighet i jod-etylalkohol-etyleter, speciellt med avseende å dess beroende av den som lösningsmedel använda blandningens sammansättning, synes kunna erbjuda ett visst intresse, skall denna bliva föremål för en mera ingående undersökning.

För överskådlighetens skull framställas resultaten av försöksserierna I, II, III, IV, V, VIa och VIb i tabellarisk form:

Försöks- serie	Millimol jod i 100 ml lösning							Lösningsmedel	
	16.91	15.0	11.24	10.0	5.0	2.5	1.667		
Millimol Tl Cl i 100 ml lösning	I	—	—	9.98	8.90	4.61	2.40	1.61	CH <sub>3</sub> OH
	II	—	7.99	—	5.48	2.84	1.47	1.05	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (96 %)
	III	9.92	8.86	—	5.96	3.06	1.60	1.08	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (abs)
	IV	—	6.88	—	—	—	1.34	—	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (n)
	V	—	0.68	—	—	—	—	—	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O
	VI a	—	9.00	—	6.09	3.10	1.62	1.09	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O (1 vol : 1 vol)
VI b	—	7.42	—	4.94	2.59	1.33	0.91	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O (1 vol : 3 vol)	

VII. Talloklorid-litiumklorid-jod-etylalkohol (96 %). De betingelser, under vilka talloklorid löser sig i en jod-alkohollösning med litiumklorid såsom lösningskomponent, avvika såsom tidigare antytts i hög grad från det förhållande, som föreligger, då tallokloriden påverkas av en ren jod-alkohollösning. På grund av den alkohollösliga litiumkloridens närvaro inträffar en komplexbildning som leder till uppkomsten av den i alkohollösning beständiga föreningen  $\text{LiTiCl}_2\text{J}_2$ , vilken färgar lösningen gulröd. Nämnade förenings beständighet i alkohollösning är åtminstone ej i nämnvärd grad beroende av förekomsten av fri jod i lösningen, om också reaktionen



ej förlöper fullständigt. De utförda försöken hava ådagalagt att i ett reaktionssystem, som innehåller den bildade föreningens komponenter i molförhållandet 1:1:1, likväl en obetydlig kvantitet talloklorid förblir olöst, varav följer, att en motsvarande kvantitet fri jod förefinnes i lösningen.

De försök som anställt rörande tallokloridens förhållande till jod-alkohollösningar med litiumklorid som lösningskomponent, hava utförts sålunda, att konstanta mängder talloklorid och jod i likastora volymer etylalkohol sammanbragts med växlande kvantiteter litiumklorid. Litiumkloridens dosering skedde sålunda, att de avvägda mängderna talloklorid och jod övergötos med 0.4-n alkoholisk LiCl-lösning, varpå alkohol tillsattes så att lösningens totalvolym utgjorde 50 ml. De på detta sätt beredda reaktionssystemen förvarades 6 dygn under ofta upprepad omskakning, varefter den olösta tallokloriden avfiltrerades i Jena-glasfilterdegel, tvättades med alkohol och uppvägdes efter upphettning till 150° i torkskåp.

Utgångsämnen användes i nedanförda kvantiteter:

Försök	Tl Cl	J <sub>2</sub>	Li Cl-lösn. (0.4-n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Molförhållande Tl Cl : J <sub>2</sub> : LiCl
1	2.3986 gr	2.5384 gr	30 ml	20 ml	1 : 1 : 1.2
2	2.3986 »	2.5384 »	25 »	25 »	1 : 1 : 1
3	2.3986 »	2.5384 »	20 »	30 »	1 : 1 : 0.8
4	2.3986 »	2.5384 »	15 »	35 »	1 : 1 : 0.6
5	2.3986 »	2.5384 »	10 »	40 »	1 : 1 : 0.4
6	2.3986 »	2.5384 »	5 »	45 »	1 : 1 : 0.2
7	2.3986 »	2.5384 »	—	50 »	1 : 1 : 0

Vid analys erhöles nedanstående resultat:

Försök N:o	Botten- substans Tl Cl	Lösning			Molförhållande Löst TiCl : fri J <sub>2</sub>
		Tl Cl	Vid Tl Cl bunden J <sub>2</sub>	Fri J <sub>2</sub>	
1	0.0356 gr	2.3630 gr	2.5008 gr	0.0376 gr	1 : 0.015
2	0.0777 »	2.3209 »	2.4562 »	0.0822 »	1 : 0.033
3	0.2882 »	2.1104 »	2.2334 »	0.3050 »	1 : 0.137
4	0.5054 »	1.8932 »	2.0036 »	0.5384 »	1 : 0.269
5	0.7252 »	1.6734 »	1.7710 »	0.7674 »	1 : 0.433
6	0.9526 »	1.4460 »	1.5303 »	1.0081 »	1 : 0.659
7	1.1702 »	1.2284 »	1.3000 »	1.2384 »	1 : 0.953

Beräknas på grundvalen av ovan anförda analytiska data de i 50 ml lösning befintliga kvantiteterna talloklorid resp. litiumklorid uttryckta i millimol erhålles följande skema:

	Tl Cl mgr/mol	Li Cl mgr/mol.
Försök 1	9.85	12
» 2	9.67	10
» 3	8.80	8
» 4	7.89	6
» 5	6.97	4
» 6	6.03	2
» 7	5.12	0

Då koncentrationen för jod är konstant, ökas alltså tallokloridens löslighet proportionellt mot lösningens halt av litiumklorid så att den lösta tallokloridens molära förhållande till i lösning befintlig jod närmar sig 1 : 1. Detta sakförhållande ådagalägger en tendens till komplexbildning mellan den additionsförening talloklorid bildar med jod samt den i alkohollösning befintliga litiumkloriden.

### Tallobromid.

I. Tallobromid-jod-metylalkohol. Försöken rörande tallobromidens löslighet i jod-metylalkohol utfördes på samma sätt, som tillämpats vid undersökning av tallokloridens löslighet. Reaktionstiden utgjorde 6 dygn. Temperaturen under försökstiden varierade mellan 18° och 20°. Utgångsämnen användes i följande kvantiteter:

Försök	Tl Br	J <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	Molförhållande Tl Br : J <sub>2</sub>
1	1.4216 gr	1.9038 gr	50 ml	1 : 1.5
2	1.4216 »	1.5865 »	50 »	1 : 1.25
3	1.4216 »	1.2692 »	50 »	1 : 1
4	1.4216 »	0.6346 »	50 »	1 : 0.5
5	1.4216 »	0.3173 »	50 »	1 : 0.25
6	1.4216 »	0.2116 »	50 »	1 : 0.1667

Efter 2 dygns förlopp iakttoogs att tallobromiden i försök 1 kvantitativt lösts och samma var fallet med försök 2 efter 4 dygns reaktionstid. Analysresultaten äro sammanställda i följande tabell:

Försök N:o	Botten- substans Tl Br	L ö s n i n g			Molförhål- lande Löst Tl Br : fri J <sub>2</sub>
		Tl Br	Vid Tl Br bunden J <sub>2</sub>	Fri J <sub>2</sub>	
1	—	1.4216 gr	1.2692 gr	0.6346 gr	—
2	—	1.4216 »	1.2692 »	0.3173 »	—
3	0.0846 gr	1.3370 »	1.1937 »	0.0755 »	1 : 0.063
4	0.7370 »	0.6846 »	0.6112 »	0.0234 »	1 : 0.038
5	1.0752 »	0.3464 »	0.3093 »	0.0080 »	1 : 0.026
6	1.1862 »	0.2354 »	0.2101 »	0.0015 »	1 : 0.007

Ur försöksresultaten framgår, att tallobromid i synnerligen riklig mängd löser sig i jod-metylalkohollösning. Jämföres tallobromidens löslighet i J<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH med tallokloridens förhållande under samma betingelser, iakttages, att bromidens löslighet är avsevärt större samt den i lösning befintliga fria jodens koncentration självfallet mindre än vid försöken rörande tallokloridens löslighet. Vid minskad jodkoncentration undergår det molära förhållandet mellan löst tallobromid och fri jod en förändring i den riktning, att den fria jodens molära koncentration minskas, vilket ådagalägger att en utspädd jodlösning upptager en relativt större kvantitet tallobromid än en koncentrerad.

II. Tallobromid-jod-etylalkohol (96 %). Försöken anställdes med nedanförda mängder av utgångsämnenä:

Försök	Tl Br	J <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Molförhållande Tl Br : J <sub>2</sub>
1	2.8432 gr	3.8076 gr	100 ml	1 : 1.5
2	2.8432 »	2.5384 »	100 »	1 : 1
3	2.8432 »	1.2692 »	100 »	1 : 0.5
4	2.8432 »	0.6346 »	100 »	1 : 0.25
5	2.8432 »	0.4231 »	100 »	1 : 0.1667

Efter 6 dygns reaktionstid, varunder temperaturen varierade mellan 18° och 20°, avfilterades den olösta tallobromiden, som uppvägdes efter upphettning till 150°. De analytiska resultaten äro sammanställda i nedanstående tabell:

Försök N:o	Botten- substans Tl Br	L ö s n i n g			Molförhål- lande Löst Tl Br : fri J <sub>2</sub>
		Tl Br	Vid Tl Br bunden J <sub>2</sub>	Fri J <sub>2</sub>	
1	0.0994 gr	2.7438 gr	2.4497 gr	1.3579 gr	1 : 0.554
2	0.9504 »	1.8928 »	1.6899 »	0.8485 »	1 : 0.502
3	1.8614 »	0.9818 »	0.8766 »	0.3926 »	1 : 0.448
4	2.3382 »	0.5050 »	0.4509 »	0.1837 »	1 : 0.407
5	2.4928 »	0.3504 »	0.3128 »	0.1103 »	1 : 0.352

Vid jämförelse av ovanstående resultat med den löslighet talloklorid företer under fullständigt identiska betingelser, framgår att tallobromiden i betydligt större mängd löser sig och att bildningen av en additionsförening av tallobromid med jod således inträffar i proportionsvis större mängd än motsvarande additionsförening mellan talloklorid och jod. Vidare avtager, i likhet med de tidigare undersökta fallen, koncentrationen för den fria joden i förhållande till löst tallobromid vid avtagande totalkoncentration för jod.

III. Tallobromid-jod-dietyleter. Emedan några preliminära försök att lösa tallobromid i jod-dietyleter ådagalade, att tallobromidens löslighet var obetydlig, utfördes tvänne kvantitativa försök för att utrona i vilken proportion den lösta tallobromiden står till lösningens jodhalt. Utgångsämnenä användes i följande kvantiteter:

Försök	Tl Br	J <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	Molförhållande Tl Br : J <sub>2</sub>
1	2.8432 gr	3.8076 gr	100 ml	1 : 1.5
2	2.8432 »	2.5384 »	100 »	1 : 1

Reaktionstiden utgjorde 6 dygn, varunder de i med glaspropp försedda flaskor inneslutna reaktionsblandningarna upprepade gånger omskakades. För att undvika avdunstning av etern förvarades flaskorna i eteratmosfär. Temperaturen varierade under försökstiden mellan 18° och 20°.

Vid analys erhöles följande resultat:

Försök N:o	Botten- substans Tl Br	L ö s n i n g			Molförhål- lande Löst Tl Br : fri J <sub>2</sub>
		Tl Br	Vid Tl Br bunden J <sub>2</sub>	Fri J <sub>2</sub>	
1	2.6078 gr	0.2354 gr	0.2101 gr	3.5975 gr	1 : 17.15
2	2.6288 »	0.2144 »	0.1914 »	2.3470 »	1 : 12.26

Ur de i tabellen anförda data framgår, att tallobromid endast i ringa mängd upptages i jod-eterlösning. Lösligheten beror

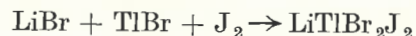
självfallet på uppkomsten av en eterlöslig additionsförening mellan tallobromid och jod. Denna additionsförening, som torde kunna tillskrivas sammansättningen  $TlBr \cdot J_2$ , är emellertid endast närvaro av ett betydande överskott jod beständig i eterlösning, vilket ådagalägges av det molförhållande som existerar mellan löst tallobromid och fri jod. I jodlösningar av olika koncentration undergår detta molförhållande en förskjutning i den riktning, att den fria jodens molära koncentration avtager i förhållande till den lösta tallobromidens, då totalkoncentrationen för jod minskas. En utspädd lösning av jod i dietyleter upptager följaktligen proportionsvis mera tallobromid än en koncentrerad.

Resultaten av de försökserier (I, II och III), som anställts rörande tallobromids förhållande till jodlösningar framställas nedan i tabellform:

Försöks-serie	Millimol jod i 100 ml lösning							Lösningsmedel
	15.0	12.5	10.0	5.0	2.50	1.667		
Millimol Tl Br i 100 ml lösning	1	(10.0)	(10.0)	9.40	4.82	2.44	1.66	Metylalkohol
	2	9.65	—	6.66	3.45	1.78	1.23	Etylalkohol (96%)
	3	0.83	—	0.75	—	—	—	Dietyleter

De i tabellen inom parentes betecknade millimoltalen för tallobromid angiva endast, att hela den i reaktionssystemet befintliga tallobromidmängden gått i lösning och alltså ej den maximala kvantitet  $TlBr$ , som ifrågavarande jodlösning vore i stånd att upptaga.

IV. *Tallobromid-litiumbromid-jod-etylalkohol (96 %)*. De synpunkter som i det föregående framhållits rörande reaktionsbetingelserna i systemet talloklorid-litiumklorid-jod-alkohol äga självfallet sin tillämpning även i fråga om systemet tallobromid-litiumbromid-jod-alkohol. Den som lösningskomponent i systemet ingående litiumbromiden leder till bildning av en i alkohollösning beständig komplexförening  $LiTlBr_2J_2$ , som färgar lösningen rödorange. Denna färg antager lösningen ifall reaktionskomponenterna förefinns i sådana inbördes kvantiteter att sagda komplex enligt likheten



kan bildas. Ett överskott litiumbromid gynnar bildningen av komplexföreningen, vilket framgår vid en jämförelse av resultaten av nedan refererade försök 1 och 2. I detta sammanhang bör framhållas, att en kvantitativ bildning av föreningen  $LiTlBr_2J_2$  ej inträffar, ehuru reaktionskomponenterna i systemet förefinns i den molära proportionen  $LiBr : TlBr : J_2$ , utan kvarblir även i detta fall en obetydlig kvantitet tallobromid

mid olöst, varav följer, att en motsvarande mängd fri jod existerar i lösningen.

Försöken beträffande litiumbromidens inverkan som lösningskomponent utfördes sålunda, att vid de särskilda försöken samma mängder tallobromid och jod övergötos med alkohol och växlande volymer 0,4-n litiumbromidlösning så att lösningens totalvolym utgjorde 50 ml. Reaktionstiden utgjorde 6 dygn, varunder temperaturen varierade mellan 18° och 20°. Den olösta tallobromiden avfilterades i Jena-glasfilterdegel och tvättades med alkohol, varpå densamma efter upphettning till 150° i torkskåp uppvägdes.

Utgångsämnen användes i följande mängder:

Försök	Tl Br	J <sub>2</sub>	Li Br-lösn (0.4-n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Molförhållande Tl Br : Li Br : J <sub>2</sub>
1	2.8432 gr	2.5384 gr	30 ml	20 ml	1 : 1 : 1.2
2	2.8432 »	2.5384 »	25 »	25 »	1 : 1 : 1
3	2.8432 »	2.5384 »	20 »	30 »	1 : 1 : 0.8
4	2.8432 »	2.5384 »	15 »	35 »	1 : 1 : 0.6
5	2.8432 »	2.5384 »	10 »	40 »	1 : 1 : 0.4
6	2.8432 »	2.5384 »	5 »	45 »	1 : 1 : 0.2
7	2.8432 »	2.5384 »	—	50 »	1 : 1 : 0

Vid analys erhöles följande värden:

Försök N:o	Botten-substans Tl Br	Lösning			Molförhållande Löst Tl Br : fri J <sub>2</sub>
		Tl Br	Vid Tl Br bunden J <sub>2</sub>	Fri J <sub>2</sub>	
1	0.1194 gr	2.7238 gr	2.4318 gr	0.1066 gr	1 : 0.044
2	0.1870 »	2.6562 »	2.3715 »	0.1669 »	1 : 0.070
3	0.3812 »	2.4620 »	2.1981 »	0.3403 »	1 : 0.155
4	0.5350 »	2.3082 »	2.0608 »	0.4776 »	1 : 0.232
5	0.7502 »	2.0930 »	1.8686 »	0.6698 »	1 : 0.358
6	0.9416 »	1.9016 »	1.6977 »	0.8407 »	1 : 0.495
7	1.0944 »	1.7488 »	1.5613 »	0.9771 »	1 : 0.626

Ur ovanstående analysresultat beräknas de i 50 ml lösning befintliga kvantiteterna tallobromid och litiumbromid, uttryckta i millimol, vara följande:

Försök	Tl Br mgr/mol	Li Br mgr/mol
1	9.58	12
2	9.34	10
3	8.66	8
4	8.12	6
5	7.36	4
6	6.69	2
7	6.15	0

Då koncentrationen för jod är oförändrad ökas tallobromidens löslighet proportionellt mot lösningens halt av litiumbromid,

vilket är överensstämmande med de resultat, som erhållits vid försöken rörande den inverkan litiumklorid utövar som lösningskomponent i systemet talloklorid-jod-etylalkohol.

### Tallojodid.

Frågan beträffande det förhållande tallojodid företer gentemot jodlösningar, har, såsom i inledningen till föreliggande uppsats framhållits, varit föremål för undersökningar. Då emellertid såväl den använda jodlösningens koncentration som den i det reagerande systemet befintliga tallojodidens mängd äro av avgörande betydelse, emedan härvid, utom att en i alkohol löslig additionsprodukt  $TlJ_3(TlJ \cdot J_2)$  bildas, samtidigt en lägre joderingsprodukt ( $Tl_3J_4$ ) uppträder som bottensubstans, hava några försök utförts, för att utröna i vilken riktning lösningens jodkoncentration verkar, då molförhållandet mellan de i reaktionen deltagande kvantiteterna tallojodid och jod bibehålles oförändrat. Vidare har undersökningen utsträckt till reaktionssystemet tallojodid-litiumjodid-jod-alkohol, varvid under vissa betingelser även en bottensubstans med sammansättningen  $Tl_3J_4$  bildades.

Ia. *Tallojodid-jod-etylalkohol (96 %)*. Försöken anställdes enligt följande skema:

Försök	TlJ	J <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Molförhållande TlJ : J <sub>2</sub>
1	1.6566 gr	1.2692 gr	50 ml	1 : 1
2	0.8283 »	0.6346 »	50 »	1 : 1
3	0.4142 »	0.3173 »	50 »	1 : 1

Ovanstående kvantiteter av utgångsämnen förvarades 6 dygn under upprepad omskakning i med glaspropp försedda flaskor. Temperaturen varierade mellan 19° och 20°. Den vid reaktionen bildade, till färgen svarta bottensubstansen avfiltrerades i en tarerad glasfilterdegel, varefter en luftström under 1 timmes tid sögs genom degeln. Efter 1 dygns förvaring i kalciumoxidessiccator uppvägdes degeln jämte fällning. Efter förnyad upphettning till 200°—210° uppvägdes degeln jämte tallojodid. Resultaten av analyserna anföras i nedanstående tabell:

Försök N:o	Bottensubstans			Lösning			
	Totalmängd	TlJ	J	TlJ	Vid TlJ bunden J	Fri J <sub>2</sub>	Molförh: Löst TlJ: fri J <sub>2</sub>
1	0.5082 gr	0.4502 gr	0.0580 gr	1.2064 gr	0.9242 gr	0.2870 gr	1 : 0.310
2	0.2047 »	0.1823 »	0.0224 »	0.6460 »	0.4949 »	0.1173 »	1 : 0.237
3	0.0740 »	0.0652 »	0.0088 »	0.3490 »	0.2674 »	0.0411 »	1 : 0.154

Den vid reaktionen bildade bottensubstansens sammansättning beräknas ur ovanstående data motsvara formeln  $Tl_3J_4$ . De kvantiteter av densamma, som erhållits vid de särskilda försöken avtaga dock icke proportionellt mot lösningens totala jodmängd ehuru molförhållandet mellan jod och tallojodid bibehålles konstant, utan i en utspädd jodlösning bildas en proportionsvis ringare kvantitet  $Tl_3J_4$  än i en koncentrerad. Beträffande den i alkohol lösliga additionsproduktens,  $[TlJ \cdot J_2]$  bildning är förhållandet det motsatta, i det att en utspädd jodlösning löser en relativt större mängd TlJ än en koncentrerad.

Beräknas på grund av ovananförda resultat reaktionsprodukternas kvantiteter i milligrammolekyler och tages härvid i betraktande lika stora mängder av utgångsämnen i de särskilda fallen, d. v. s. substansmängden i försök 2 fördubblad och i försök 3 fyrdubblad, erhålles följande skema:

Försök N:o	Utgångsämnen			Reaktionsprodukter				
	TlJ mgr/mol	J <sub>2</sub> mgr/mol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Bottensubstans Tl <sub>3</sub> J <sub>4</sub>		Lösning		
				TlJ mgr/mol	J <sub>2</sub> mgr/mol	TlJ mgr/mol	Bund. J <sub>2</sub> mgr/mol	Fri J <sub>2</sub> mgr/mol
1	5	5	50 ml	1.359	0.226	3.641	3.641	1.133
2	5	5	100 »	1.100	0.183	3.900	3.900	0.917
3	5	5	200 »	0.787	0.131	4.213	4.213	0.656

Ur ovanstående tabell framgår, att en utspädning av en lösning, som med bottensubstansen befinner sig i jämvikt, framkallar en reaktion, som försiggår i sådan riktning att bottensubstansens kvantitet förminskas sålunda, att en del därav jodéras till  $TlJ \cdot J_2$ , som går i lösning, varvid den i lösningen befintliga fria jodens koncentration avtager i förhållande till den i lösningen befintliga additionsprodukten  $TlJ \cdot J_2$ .

Ib. *Tallojodid-jod-etylalkohol (96 %)*. För att erhålla kännedom om de betingelser under vilka tallojodid reagerar med jodalkohollösningar av olika koncentration anställdes en försöks-serie med nedanförda kvantiteter av utgångsämnen:

Försök	TlJ	J <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Molförhållande TlJ : J <sub>2</sub>
1	3.3132 gr	2.5384 gr	50 ml	1 : 1
2	3.3132 »	3.1730 »	50 »	1 : 1.25
3	3.3132 »	3.8076 »	50 »	1 : 1.5
4	3.3132 »	4.4422 »	50 »	1 : 1.75

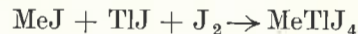
Reaktionstiden utgjorde 6 dygn och temperaturen  $19^{\circ}$ — $20^{\circ}$ . Vid analys, varvid förfors som i föregående fall erhöles följande resultat:

Försök N:o	Bottensubstans			Lösning			
	Total- mängd	TlJ	J	TlJ	Vid TlJ bunden J	Fri $J_2$	Molförh: Löst TlJ : fri $J_2$
1	1.3310 gr	1.1815 gr	0.1495 gr	2.1317 gr	1.6331 gr	0.7558 gr	1 : 0.462
2	0.7018 »	0.6228 »	0.0790 »	2.6904 »	2.0611 »	1.0329 »	1 : 0.501
3	0.0530 »	0.0471 »	0.0059 »	3.2661 »	2.5022 »	1.2995 »	1 : 0.519
4	—	—	—	3,3132 »	2,5384 »	1.9038 »	—

Ur bottensubstansens halt av TlJ resp. J beräknas, att den samma i det närmaste motsvarar formeln  $Tl_3J_4$ . Ur försöksseriens resultat framgår, att bottensubstansens kvantitet minskas då jodmängden ökas medan tallojodidmängden och lösningsmedlets volym bibehållas konstanta. Jämsides härmed tilltager självfallet lösningens halt av TlJ- $J_2$ , och det är ju naturligt, att en dylik effekt under antydda förhållanden framträder. Att en bottensubstans med sammansättningen  $Tl_3J_4$  i proportionsvis större mängd än den, som erhållits vid ovanrelaterade försök, kan bildas, framgår ur de försök förf. tidigare offentliggjort<sup>4)</sup>. Detta inträffar bl. a. då molförhållandet mellan tallojodid och jod i det reagerande systemet är 1 : 0.5.

Reaktionssystemet  $TlJ-J_2-C_2H_5-OH$  utgör ett intressant exempel på heterogen jämvikt, för vars klarställande riktlinjerna för en fortsatt undersökning längre fram i föreliggande uppsats antydas.

II. Tallojodid-litiumjodid-jod-etylalkohol (96 %). De föreningar additionsprodukten  $TlJ-J_2$  bildar med  $NH_4J$  och alkali-jodider, hava redan länge varit kända såsom i alkohol osönderdelat lösliga men i vatten sönderfallande substanser med den allmänna formeln  $MeTlJ_4$  (Nickles<sup>5)</sup>, Pratt<sup>6)</sup>). Av dessa föreningar hava ammonium-, kalium-, rubidium- och cäsiumsalten erhållits i kristallinsk form. Däremot hava Na- och Li-föreningarna på grund av sin utpräglade hygroskopicitet ej kunnat bringas att kristallisera. Alkalitallojodidernas bildning inträffar mycket lätt ur komponenterna i alkohollösning enligt likheten



<sup>4)</sup> Finska Kemistsamf. Medd. XLI, s. 38.

<sup>5)</sup> C. r. 58 sid. 537 [1864].

<sup>6)</sup> Z. anorg. Ch. 9, sid. 19 [1895].

och förlöper i det närmaste kvantitativt. Undersökningen rörande reaktionssystemet tallojodid-litiumjodid-jod-etylalkohol har utförts för att erhålla kännedom om den inverkan växlande mängder litiumjodid utövar på konstanta mängder TlJ och  $J_2$  i lika stora volymer etylalkohol. Litiumjodidens dosering utfördes så, att de avvägda kvantiteterna tallojodid och jod försattes med en bestämd volym 0.4-n alkoholisk litiumjodidlösning, varefter alkohol tillsattes så att totalvolymen utgjorde 50 ml. Utgångsämnen användes i följande kvantiteter:

Försök	TlJ	$J_2$	LiJ-lösn (0.4-n)	$C_2H_5OH$	Molförhållande TlJ : $J_2$ : LiJ
1	3.3132 gr	2.5384 gr	30 ml	20 ml	1 : 1 : 1.2
2	3.3132 »	2.5384 »	25 »	25 »	1 : 1 : 1
3	3.3132 »	2.5384 »	20 »	30 »	1 : 1 : 0.8
4	3.3132 »	2.5384 »	15 »	35 »	1 : 1 : 0.6
5	3.3132 »	2.5384 »	10 »	40 »	1 : 1 : 0.4
6	3.3132 »	2.5384 »	5 »	45 »	1 : 1 : 0.2

Reaktionstiden utgjorde 6 dygn varunder de i med glaspropp försedda flaskor inneslutna reaktionsblandningarna upprepade gånger omskakades. Temperaturen varierade mellan  $19^{\circ}$  och  $20^{\circ}$ . Försöken 1 och 2 gävo som bottensubstans ren tallojodid, som avfilterades i glasfilterdegel och tvättades med alkohol. Vid de övriga försöken erhöles en svart bottensubstans, som avfilterades i glasfilterdegel och tvättades med en mättad vattenlösning av jod, varefter en luftström under 1 timmes tid genomsges. Efter ett dygns uppbevaring i kalciumoxidessiccator uppvägdess degeln jämte innehåll. För överföring i tallojodid upphettades den svarta bottensubstansen i torkskåp till  $210^{\circ}$ . varpå den erhållna tallojodiden uppvägdess. Analyserna gävo följande resultat:

Försök	Bottensubstans			Lösning			
	Total- mängd	TlJ	J	TlJ	Vid TlJ bunden J	Fri $J_2$	Molförh: Löst TlJ : fri $J_2$
1	0.0568 gr	0.0568 gr	—	3.2564 gr	2.4947 gr	0.0437 gr	1 : 0.018
2	0.0560 »	0.0560 »	—	3.2572 »	2.4953 »	0.0431 »	1 : 0.017
3	0.3516 »	0.3137 »	0.0379 »	2.9995 »	2.2979 »	0.2026 »	1 : 0.088
4	0.6292 »	0.5602 »	0.0690 »	2.7530 »	2.1091 »	0.3603 »	1 : 0.171
5	0.9510 »	0.8442 »	0.1068 »	2.4690 »	1.8915 »	0.5401 »	1 : 0.286
6	1.1600 »	1.0279 »	0.1311 »	2.2853 »	1.7508 »	0.6565 »	1 : 0.375

Den bottensubstans, som bildades vid försöken 3—6 utgöres, såsom analyserna utvisa, av  $Tl_3J_4$ . Vid försöken 1 och 2 innehöll lösningen den mängd LiJ, som erfordras, för att hela den närvarande tallojodiden jämte jod skulle kunna övergå i  $LiTlJ_4$ .

Detta har emellertid ej kvantitativt ägt rum när en ringa mängd TlJ kvarblivit olöst. Följaktligen innehöll lösningen även en motsvarande molär kvantitet fri jod, vilken dock icke påverkat den som bottenssubstans uppträdande tallojodiden. Då, såsom förhållandet är vid försöken 3—6, den i lösningen befintliga litiumjodidmängden ej kan överföra tallojodiden i LiTlJ<sub>4</sub>, åstadkommer detta deficit av LiJ en reaktion mellan överskjutande tallojodid och jod i den riktning, att lösningen, utom fri jod, innehåller TlJ·J<sub>2</sub> under det att Tl<sub>3</sub>J<sub>4</sub> bildar bottenssubstans.

I nedanstående tabell uttryckas reaktionsprodukternas mängd i milligrammolekyler. Tabellen kompletteras med försök 1, serie Ib.

Försök	Bottenssubstans		L ö s n i n g			
	Millimol Tl J	Millimol J <sub>2</sub>	Millimol Tl J	Millimol bunden J <sub>2</sub>	Millimol fri J <sub>2</sub>	Millimol Li J
1	0.171	—	9.829	9.829	0.171	12.0
2	0.169	—	9.831	9.831	0.169	10.0
3	0.947	0.158	9.053	9.053	0.789	8.0
4	1.661	0.277	8.339	8.339	1.384	6.0
5	2.548	0.425	7.452	7.452	2.123	4.0
6	3.102	0.517	6.898	6.898	2.585	2.0
I b. 1	3.566	0.594	6.434	6.434	2.972	—

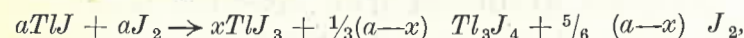
Tabellens värden ådagalägga, att tallojodidens löslighet minskas med avtagande litiumjodidhalt i lösningen då däremot bottenssubstansens (Tl<sub>3</sub>J<sub>4</sub>) kvantitet tilltager.

En omständighet, som förtjänar uppmärksamhet, är att molförhållandet mellan Tl<sub>3</sub>J<sub>4</sub> och i lösningen befintlig fri jod i alla de fall, där de ursprungliga kvantiteterna TlJ och J<sub>2</sub> använts i lika molär kvantitet (1 : 1), är konstant. Detta framgår ur följande tabellariska översikt:

Försöks-serie och nr.	Bottenssubstans (Tl <sub>3</sub> J <sub>4</sub> )		Fri jod		Molförhållande Tl <sub>3</sub> J <sub>4</sub> : fri J <sub>2</sub>
	Totalmängd	Mgr. mol.	Totalmängd	Mgr. mol.	
I a 1	0.5082 gr	0.453	0.2870 gr	1.133	1 : 2.500
I a 2	0.2047 »	0.183	0.1173 »	0.459	1 : 2.508
I a 3	0.0740 »	0.066	0.0411 »	0.164	1 : 2.485
I b 1	1.3310 »	1.187	0.7558 »	2.972	1 : 2.504
II 3	0.3516 »	0.314	0.2026 »	0.789	1 : 2.513
II 4	0.6292 »	0.561	0.3603 »	1.384	1 : 2.467
II 5	0.9510 »	0.848	0.5401 »	2.123	1 : 2.503
II 6	1.1600 »	1.035	0.6565 »	2.585	1 : 2.498

Detta konstanta mellan Tl<sub>3</sub>J<sub>4</sub> och fri jod existerande molförhållande, som beräknas till 1 : 2,5, är giltigt under förutsätt-

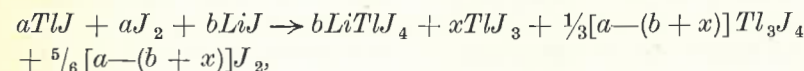
ning att utgångsämnenas (TlJ; J<sub>2</sub>) molära förhållande är 1 : 1. Medan detsamma är oberoende av den volym alkohol, som använts som lösningsmedel, är däremot molförhållandet TlJ<sub>3</sub> : J<sub>2</sub> (fri) föränderligt med utspädningen, vilket även framgår ur de i tabellerna anförda numeriska värdena. Det sagda gäller självfallet reaktionssystemet TlJ·J<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH utan övriga lösningskomponenter. I försöken 3—6 av försöksserie II, som lett till bildning av Tl<sub>3</sub>J<sub>4</sub> som bottenssubstans, har den i lösningen närvarande litiumjodiden dock ej åstadkommit någon förskjutning av molförhållandet mellan Tl<sub>3</sub>J<sub>4</sub> och fri jod. Reaktionsförloppet i systemet TlJ·J<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, i vilket molförhållandet TlJ : J<sub>2</sub> är 1 : 1, kan på grund av ovanbeskrivna experimentella resultat återgivnas med likheten



vilken även kan teoretiskt härledas.

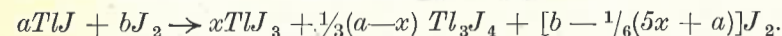
I denna är x beroende av koncentrationen. Vid utspädning växer molekyllkoefficienten x, d. v. s. lösningens halt av TlJ<sub>3</sub> ökas medan såväl den fria jodens som bottenssubstansens kvantiteter minskas.

För reaktionssystemet TlJ·J<sub>2</sub>·LiJ-etylalkohol, i vilket tallojodid och jod äro i molförhållandet 1 : 1, kan följande allmänna likhet uppställas:



vilken överensstämmer med de experimentella resultaten. Då molekyllkoefficienten för litiumjodid är lika stor eller större än de övriga reaktionskomponenternas, bör teoretiskt sett endast LiTlJ<sub>4</sub> bildas, vilket ju även i huvudsak inträffar. Då litiumjodidens molekyllkoefficient är mindre, utgöres reaktionsprodukterna av såväl LiTlJ<sub>4</sub> som TlJ<sub>3</sub> och Tl<sub>3</sub>J<sub>4</sub>, varjämte lösningen innehåller fri jod.

Beträffande systemet TlJ·J<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kan för det fall, att molförhållandet mellan tallojodid och jod är a : b, följande allmänna likhet för reaktionsförloppet uppställas:



Enär försök, vid vilka dessa betingelser förefunnits, tillsvidare utförts i ringa antal och en variation av såväl molekyltalen a och b som koncentrationen är nödvändig för ett mera ingående studium av nämnda reaktionssystem, har förf. för avsikt att fortsätta undersökningen i här antydd riktning.

Helsingfors, Universitetets kemiska laboratorium i augusti 1934.

**Förteckning över Finska Kemistsamfundets  
medlemmar den 1 mars 1934.**

**Suomen Kemistiseuran jäsenluettelo  
1 p. maalisk. 1934.**

Aartovaara, G. A.	Ins.	Töölönk. 14 B., H:ki.
Alfthan, J.	Fil. toht.	Arlington N. J.; 515 Chestnut Str. U. S. A.
Alfthan, K.	Ing.	Vattenverket, Gammelstaden, H:fors.
Alm, A. A.	Fil. mag.	Fänrik Stålsq. 11, H:fors.
Almberg, E.	Ins.	Nordische Papier- und Zellstoff- werke, Tallinn.
Amberger, A.	Dir.	Bulevarden 40, H:fors.
Aminoff, G.	Frih., Ing.	Fabiansq. 4, H:fors.
Andelin, E.	Ing.	Finska Forcitt Dynamit A. B., Hangö.
Andersson, J.	Apot.	Åbo.
Aschan, B.	Fil. mag., ing.	Sjötullsg. 16, H:fors.
Aschan, J.	Ing., Lekt.	Estnäsq. 12, H:fors.
Aschan, O.	Prof.	Sjötullstorget 6, H:fors.
Aspelund, H.	Dr.ing.	Åbo Akademi.
Augustson, Anne- Marie	Fil. mag.	Åbo Akademi.
Backman, A.	Fil. mag.	Södra Hesperiaq. 4, H:fors.
Bang, H.	Dir.	Bergmansq. 7 A, H:fors.
Berggårdh, C.	Prov., Fil. mag.	Bergmansq. 12, H:fors.
Bergman, G. K.	Dir.	S. Hesperiaq. 4, H:fors.
Bergström, G. B.	Fil. dr	Fiskars.
Bergström, Å. R.	»	Topeliusq. 13 B., H:fors.
Björkman, K.	Apot.	Uleåborg.
Björksten, R.	»	Lönnotsg 7 B., H:fors.
Björkstén, J.	Fil. dr	547 Riverside Drive New York City
Borenus, G.	Frk., Fil. mag.	Arkadiaq. 4 F., H:fors.

Borgström, L.	Prof.	Museig. 3, H:fors.
Boucht, G.	Ing.	Wasa.
Bredenberg, G. A.	Prof.	Åbovägen 31 B., H:fors.
Brenner, T.	Fil. dr	Grankulla.
Brofeldt, M.	Ylitarkastaja, fil. maist.	Rauhank. 11 H:ki.
Bröckl, H.	Ing.	Pargas.
Buch, K.	Fil. dr	Sjötullsg. 14 A., H:fors.
Bäck, R.	Fil. mag.	Rödbergsg. 19 A., H:fors.
Bäckström, C. Hj.	Ing.	Wasa tvålfabrik.
Cajander, H. W.	»	Fabriksgatan 12 D 64, H:fors.
Calonius, W.	Fil. mag.	Ekenäs.
Carlson, Fr.	Dir.	Djursholm—Ösby, Sverige.
Carlstedt, B.	Ing.	Dickursby.
Chydenius, C. W.	Fil. dr	Kammioq. 9 B., H:fors.
Clopatt, J. A.	Fil. mag.	Fabriksgatan 32 E, H:fors.
Collander, R.	Fil. dr, Doc.	Fredsg. 11 G., H:fors.
Cyrén, O.	Ing.	Villag. 24, Stockholm.
Ederer, Ludwig.	Ing.	Grankulla.
Egnér, H.	Fil. lic.	Ultuna.
Ehrnrooth, E.	Fil. dr	Fredsg. 13, H:fors.
Ehrnrooth, M.	»	S. Kajen 6, H:fors.
Ehrström, R.	Prof.	Lönnotsg. 3, H:fors.
Eichinger, J.	Dir.	Backasq. 31 C., H:fors.
Eckholm, K. E.	»	A. B. Kemi O. Y., Karihaara.
Eklund, O.	Fil. dr	Skarpskytteq. 9 A 4 H:fors.
Ekstam, T.	Fil. mag.	Grankulla.
Ekwall, P.	Fil. dr	Åbo Akademi, Åbo.
Enkvist, T.	Fil. dr	Runebergsg. 30 A 5, H:fors.
Eriksson, E.	Frk., Apot.	Nokia
von Euler, H.	Prof., Fil. dr	Stockholms Högskola, Stockholm.
Fagerberg, H.	Dir.	Hornsg. 66 A, Stockholm.
Fellman, A. Hj.	Assess.	Tammerfors.
Finnberg, F.	Apot.	Björneborg.
Fogelberg, B. Cedric	Fil. mag.	Drumsö, Klaravägen 9.
Fogelberg, H.	Tekn. dr	W. Rosenlew & Co A. B., Björneborg.
Fogelholm, G.	Dir.	S. Strandvägen 10, H:fors.
Fontell, N.	Fil. tri	Meritullink. 28 C 11, H:ki.
Forsblom, B.	Apot.	Kiuruvesi.
Forsén, L.	Dr. ing.	Skånska Cement A/B. Malmö.
Forsman, W. R.	Fil. dr	Fredsg. 11, H:fors.
Frosterus, E. G.	Ing.	O Y. Arabia A. B., H:fors.
Gadd, G. O.	Fil. mag.	A B. Centrallaboratorium, Södra Hesperiaqatan 4, H:fors.
Gadd, N.	Frk., fil. mag.	Sampog. 6, H:fors.
Gadd, O.	Fil. mag.	Epilä, Haga.

Geitlin, B.	Fil. mag.,	Pargas.
Golfers, E.	»	prov. Otavag. 8, Björneborg.
Grandell, G.	Ing.	A. Ahlström O. Y., Warkaus.
Gripenberg, S.	Frk., fil. mag.	Borgmästarebrinken 3, H:fors.
Grottenfelt, B.	Ing.	Laboratoire General Pour Embal- lages, Rue Lacourbe 296, Paris XV.
Groth, B.	Fil. dr, ing.	Östermalmsg. 66, Stockholm.
Grönvik, A.	Frk., ing.	Fabriksg. 9 A, H:fors.
Gustafsson, R.	Ing.	Nokia.
Hansen, Sture	»	Woikka Bruk, Harju.
Hansson, Sven	Ing.	A. Ahlström O. Y., Warkaus.
Hartwall, G.	Fil. dr	Kalevag. 16, H:fors.
Hasselgren, A.	Fil. mag., ing.	Högbergsg. 6, H:fors.
Hasselström, T.	Tekn. dr, doc.	594 W. 110:th Street, University Residence Club, New York City, N. Y., U. S. A.
Hausen, H.	Prof.	Åbo Akademi, Åbo.
Hedbäck, J.	Övering.	Borgå.
Hedman, O.	Ing.	Veitsiluoto O. Y., Kemi.
Hellström, A.	»	Kotka.
Hellström, T. E.	Fil. mag.	Nykarleby.
Herlitz, C. G.	Bergsråd, ing.	O. Y. Arabia, H:fors.
Hernberg, G.	Fil. mag., ing.	Mecheling. 17 B, H:fors.
Hilding, I.	Ing.	Kalevag. 19 A., H:fors.
Hirn, T.	Prof.	Lilla Robertsg. 5, H:fors.
Hofman, E.	Fil. mag.	Åbo.
Holmberg, B.	Prof., fil. dr	Tekniska Högskolan, Stockholm.
Holmström, R.	Ing., fil. mag.	Dickursby.
Homén, A.	Fil. dr	Fredriksg. 62, H:fors.
Hägglund, E.	Prof.	Tekniska Högskolan, Stockholm.
af Hällström, M.	Fil. tri	Turuntie 10, H:ki.
Idman, E.	Apot.	Marieg. 9 A., H:fors.
Ingelius, P.	Fil. mag.	Bang. 3. B, H:fors.
Ingman, E. J.	Ing.	6 Newbury Street, Boston Mass. U. S. A.
Ingman, Th. H.	»	Rajamäki.
Jaatinen, B. J.	Apot.	Joensuu.
Jansson, O.	Fil. mag.	Nykarleby.
Jansson, Ossian	Ing.	Nylandsg. 5, Åbo.
Johansson, H. G.	Labor.	H:fors Stads Laboratorium; S. Kajen 10, H:fors.
Järnefelt, H.	Fil. tri	Ritarik. 9, H:ki.
Jääskeläinen, T. A. J.	Apt.	Cygnaeuksenk. 16, H:ki.
Jørgensen, J.	Prov.	Sotkamo.
Karsten, A.	Frk., fil. mag.	Repslagareg 3, H:fors.
Karsten, J. O.	Ing.	O. Y. Toppila, Uleåborg.

Karsten, W.	Assess.	Nylandsg. 18, H:fors.
Karström, H.	Fil. dr	Valio, Kalevag. 61, H:fors.
Kaustinen, Jac.	Ing.	O. Y. Waldhof A. B., Kexholm.
Keto, E.	Fil. dr, apot.	Karihaara.
Kjellin, C.	Fil. dr	Birger Jarlsg. 99 B., Stockholm.
Klason, P.	Prof., fil. dr	Odeng. 104, Stockholm.
Klingstedt, A.	Dr ing.	St. Johannes.
Klingstedt, F. W.	Prof.	Åbo Akademi, Åbo.
von Knorring, G.	Frih., ing.	Willmanstrand.
Knutson, B.	Ing.	Stora Nygatan 7, Stockholm.
von Konow, R.	»	A. Ahlström O. Y., Warkaus.
von Koskull, W.	Frih., ing.	Kymmene A. B., Kuusankoski.
Kramer, A.	Bergsråd	Karhula.
Kraemer, O.	Apot.	Kemijärvi.
Kranck, H.	Fil. dr	Engelplatsen 5, H:fors.
Krogius, H.	Ing.	Tammerfors Linne- och Jern- Manufakt. A. B., Tammerfors.
Krohn, V.	Fil. toht.	I. Kaivop. 4. A., H:ki.
Kuve, B.	Ing.	A. B. Kemi O. Y., Karihaara.
Kullgren, C.	Prof., Fil. dr	Grefutureg. 70 A., Stockholm.
Kyrklund, G.	Fil. mag.	O. Y. Läskelä A. B., Harlu.
Lagerblad, J.	Ing.	A. B. Anilin, Tammerfors.
Lagerqvist, J.	»	Allég. 16, Sundbyberg, Sverige.
Lampén, A.	Vuorineuvos	Aleksanterink. 40, H:ki.
Lappalainen, H.	Fru, Fil. dr, apot.	Aurorag. 15, H:fors.
Laurén, I.	Frk., ing.	Broholmmsg. 4 F. H:fors.
Laurent, S.	Ing.	Tölög. 44 A, H:fors.
Levon, H.	Fil. mag.	Handelskem. laborat., Wasa.
Lindberg, J.	Ing.	Åbo Akademi, Åbo.
Lindblom, N.	»	Kymmene A. B., Kuusankoski.
Lindén, N.	»	Stålarms gatan 27, Åbo.
Lindewald, G. L. M.	Dir.	Sörnäs udde, H:fors.
Losell, R.	Ing.	Heleneborgsg. 8, Stockholm.
Lund, Tor Almar	Ing.	Dickursby Fabriker, Dickursby.
Lunelund, H.	Prof.	Topeliusg. 11 A., H:fors.
Lupander, Kurt	Fil. mag.	Aurorag. 13, H:fors.
Lydén, R.	Fil. dr	Univ. kem. lab., Regeringsg. 5, H:fors.
Lönegren, H.	Fil. mag.	Sallig. 3 D 67, H:fors.
Malmström, E. E.	Fil. mag., prov.	Kuopio.
Michelson, C. H.	Ing.	Museig. 24 A 8, H:fors.
Mäklin, C.	Fil. mag.	Pyynikintori I, Tammerfors.
Mylius, W.	Tekn. dr	Nylandsg. 11, Åbo.
Nannes, G.	Dir., fil. dr	Kemiska Stationen, Örebro, Sverige.
Neovius, W.	Dr ing.	Lappviksg. 13 A., H:fors.

Nordström, A. M.	Fil. dr	Jägareg. 9, H:fors.
Nyberg, U.	Apot.	Åland, Godby.
Nybergh, B.	Fil. dr	Fredriksg. 28, H:fors.
Nybergh, M.	Fru, fil. mag.	Fredriksg. 28, H:fors.
Nylander, A.	Fil. mag., apot.	Pöytyä.
Nyman, Gösta	Ing.	Lönrotsg. 38 B, H:fors.
Nyman, M.	Apot.	Wasa.
Ojala, O. O.	Fil. mag.	Ainög. 4, H:fors.
Olin, B.	Frk., ing.	Diakonissanstalten, H:fors.
Palmberg, B. A.	Fil. dr	Voikoski.
Palmén, J.	Frih., fil. dr	Bulevarden 30, H:fors.
Palmén, S.	Fru, fil. mag.	Apollog. 3 B., H:fors.
Pehrman, G.	Fil. dr	Åbo Akademi, Åbo.
Petander, S.	Ing.	Tölög. 26, Medica, H:fors.
Pettersson, Ragnar	Ing.	Eriksg. 6 B, Åbo.
Plathan, A.	Fil. dr	Stureg. 45 K 5, H:fors.
Pyhälä, E.	Vuori-insin.	Oulunkylä.
Qvist, W.	Prof.	Åbo Akademi, Åbo.
Ramberg, L.	Prof., fil. dr	Uppsala, Sverige.
Ramsay, H.	Fil. dr	Petersgatan 1 C, H:fors.
Ramsay, W.	Fil. mag., ing.	Kymmene A. B., Kuusankoski.
Rautalin, E.	Ing.	A. B. Stockfors O. Y., Stockfors.
Rindell, A.	Prof.	Köpmansgatan 7, Åbo.
Ringbom, A.	Ing.	Nylandsg. 11, Åbo.
Rinne, S.	»	W. Rosenlew & C:o, Björneborg.
Rosenlew, E.	Bergsråd	Björneborg.
Rudbäck, G.	Ing.	Schaumans Fanérfabrik, Jyväskylä.
Sahlberg, H.	Ing.	Åbo.
Salingre, G.	Generalkon- sul, fil. mag.	Unionsg. 22 H:fors.
Sandelin, A. E.	Fil. dr	Runebergsg. 37 A, H:fors.
Sandberg, E.	Assist.	Dalag. 3, Stockholm.
Sarlin, E.	Bergsråd	Pargas.
Schjerfbeck, M.	Fil. mag.	Köpmansg. 9 B, H:fors.
Schröder, E.	Ing.	Tölögatan 44, H:fors.
af Schultén, K.	Frih., ing.	Gräsviksg. 6, H:fors.
Schwalbe, A.	Fil. dr	Ingå st., Brännbolstad.
Segerman, U. B.	Apt.	Oulu.
Segeström, G.	Ing.	Fredriksg. 30 C., H:fors.
Serlachius, G.	Bergsråd	Mänttä.
Sevon, J.	Dr ing.	Tullverkets kem. lab., Nylandsg. 3, H:fors.
Siintola, S.	Asessori	Turku.
Silander, Seth.	Ing.	Rajamäen tehtaas.
Simberg, G.	Fil. mag.	Brändö.
Simons, A.	»	Willmanstrand, Kaukas.

Sirén, Arne S.	Fil. mag.	Univ. kem. lab., Regeringsg. 5 H:fors.
Sivén, R.	»	Apollog. 4, H:fors.
Slotte, W.	Ing.	Lundgrensg. 4, Göteborg.
Smedslund, I.	Fru, Fil. mag.	Museig. 29 B., H:fors.
Smedslund, T.	Fil. dr	Museig. 29 B., H:fors.
Solin, K.	Överste	Jakobstad.
Solitander, A.	Generalkon- sul, ing.	Kammio. 13, H:fors. Mechelingatan 17 B, H:fors.
Staudinger, M.	Ing.	Tölögatan 27 A., H:fors.
Stenberg, O. R.	Fil. mag.	Fredsgatan 7, Borgå.
Stigell, J.	Ing.	
Stigzelius, E.	Fil. mag., as- sessor	Köpmansgatan 7, H:fors. Borgå Cellulosafabrik, Tolkis.
Strandell, Gunnar	Ing.	Kyröskoski.
Sumelius, O.	Fil. mag.	Kanal. 4, Myntverket.
Sundell, I. G.	Dir.	Gasverket, Sörnäs, H:fors.
Sundgren, E.	Fil. mag.	
Sundman, G.	Fil. mag., bankdir.	Mariehamn.
Sundroos, B.	Ing.	Kymmene A. B., Kuusankoski.
Sundström, E.	Fil. kand., ing.	A. Ahlström, O. Y., Warkaus.
Svanberg, D.	Ing.	Kammakareg. 41 III, Stockholm.
Söderblom, Arne	Ing.	Kaskisg. 11, Åbo.
Söderlund, H.	Adj., dr vet.	Tölög. 10, H:fors.
Tallgren, G.	Ing.	Mänttä.
Tameland, R. A.	»	Kronbergsg. 1, H:fors.
Tesch, H. A.	Apot.	Burevägen 10, Stockholm.
Tollander, P.	Ing.	Åbo Porslinsfabrik, Åbo.
Tötterman, H.	Fil. mag.	Fredriksg. 29, H:fors.
Ulfsparré, S.	Ing.	Sulfitfabrik Örn skjöldsvik, Sve- rige.
Wahl, W.	Prof.	Hamng. 5, H:fors.
Wahlforss, E.	Ing., fil. dr	Hammermill Paper, C:o, Erie P. A., U. S. A.
Valdonen, T.	Ing.	O. Y. Arabia A. B., H:fors.
Wallenius, G.	»	A. B. Värtsilä, O. Y., Värtsilä.
Wasastjerna, J.	Prof.	Norra Kajen 12, H:fors.
Weckman, S.	Dr. ing.	A. B. Kemi O. Y., Karihaara.
von Weissenberg, B.	»	Pajusaari, Kemi.
von Wendt, G.	Prof.	Fabriksg. 36 A, H:fors.
Wentzel, G.	Ing.	Vattenledningsverket, Gammel- staden, H:fors.
Wessman, P.	»	Viisikanta, Björneborg.
Westberg, J.	» dr	Kampg. 4, H:fors.
Westerholm, W.	»	Kottby, Pohjolog. 1 D.
Westerlund, M. F.	Fil. mag.	Enso.

Wichmann, R.	Fil. mag.	Åbovägen 66 A, H:fors.
Wiese, Gustaf	Ing.	Petersg. 1 D, H:fors.
Viljanen, W. M. J.	Yljoht., ins.	Et. Ranta 4. B, H:ki.
Willberg, B.	Ing.	Kottby, Sampsavägen 38.
Winqvist, G.	»	Jungfrustigen 10 A 13, H:fors.
Wolff-Nessler, N.	Fru, fil. dr	Fredriksg. 24, H:fors.
Wrede, K. A.	Frih., ing.	A. B. Kaukas Fabrik, Willmanstrand.
Wuokko, A.	Fil. maist.	Joensuu.
Zilliacus, Harry	Ing.	Unionsg. 7, H:fors.
Åkerman J.	Prov.	Nyslott.
Ålander, P.	Ing.	Humbleberg 18, H:fors.
Öholm, L. W.	Prof.	Regeringsg. 3, H:fors.
Örnghjelm, R. M.	Ing.	Kymmene A. B., Kuusankoski.
Östling, G. J.	Fil. dr	Norra Järnvägsg. 15 A, H:fors.
Österman, W.	Ing.	Mecheling. 15 A 24, H:fors.

Medlemsantal 252.

KEMIKALIER för olika ändamål  
av firman

**SCHERING-KAHLBAUM A/G:s**  
välkända kvalitet.

**LABORATORIEGLASVAROR**  
från firman

**Jenaer Glaswerk Schott & Gen.,**  
levererar Eder

Generalrepresentanten för Finland:

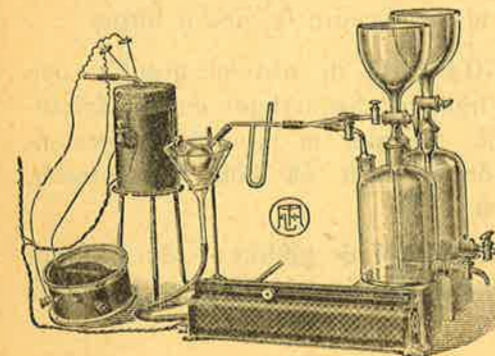
**Ing. G. W. BERG**

Helsingfors, Fabiansg. 14 (Börshuset)  
Tel. 21 815 & 21 265.

**FRANZ HUGERSHOFF**

G. m. b. H.

Leipzig C 1.  
Carolinenstrasse 13.



**FABRIK FÖR  
LABORATORIE-  
TILLBEHÖR**  
av alla slag.

Projekterar nya apparater och inlöser förslag till sådana.

*Offertter utarbetas kostnadsfritt.*

Generalrepresentant för Finland: **Ing. G. W. BERG**  
Helsingfors, Fabiansgatan 14 (Börshuset). Tel. 21 815 & 21 265.

# 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 täckningsförmåga än zinkvitt, 77 % större än blyvitt. Det breder ut sig jämnare än andra färger.

KRONOS TITANVITT är absolut ljusäkta och enastående hållbart. Synnerligen motståndskraftigt mot rök, syrgaser m. m. och rekommenderas därför speciellt till kök, laboratorier, fabriker m. m.

KRONOS TITANVITT är giffritt — även därutinnan 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  
s k y d d a r s ä k r a s t — h å l l e r l ä n g s t