

<p>FINSKA</p> <p>KEMISTSAMFUNDETS</p> <p>MEDDELANDE</p>		<p>SUOMEN</p> <p>KEMISTISEURAN</p> <p>TIEDONANTOJA</p>
--	--	---

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll s. 93. — Från de skandinaviska kemistsamfundens verksamhetsfält s. 97. — *Palmén, John*: Det senaste decenniets framsteg i framställningen av organiska kemikalier s. 98. — *Buch, Kurt*: Nytt kolorimeterrör för pH-bestämning s. 112. — *Nordström, A. M.*: Undersökning av finsk gran-kåda IV s. 115. — *Öholm, Lars W.*: Kopparsulfatets diffusion s. 121. — *Aschan, Joh.*: Iakttagelser under en studieresa s. 136.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 93. — Skandinavian kemistiseurojen toiminta-aloilta s. 97. — *Palmén, John*: Viime kymmenvuotiskauden aikana tapahtunut kehitys orgaanisten kemikalioiden valmistuksen alalla s. 98. — *Buch, Kurt*: Uusi kolorimetriputki pH:n määrittämiseksi s. 112. — *Nordström, A. M.*: Tutkimus suomalaisesta kuusipihkasta IV s. 115. — *Öholm, Lars W.*: Kuparisulfaatin diffusio s. 121. — *Aschan, Joh.*: Havainnot opintomatkalta s. 136.

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 desinficerande.

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

DIPENTENE N:o 122 stabiliserar suspensionen i pigmentfärger.

HERCULES POWDER Co.

ALINKO HANDELS A.B.

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELAN DEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XLIII årg.

1934 N:o 3

XLIII vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll s. 93. — Från de skandinaviska kemistsamfundens verksamhetsfält s. 97. — *Palmén, John*: Det senaste decenniets framsteg i framställningen av organiska kemikalier s. 98. — *Buch, Kurt*: Nytt kolorimeterrör för pH-bestämning s. 112. — *Nordström, A. M.*: Undersökning av finsk gran-kåda IV s. 115. — *Öholm, Lars W.*: Koppar-sulfatets diffusion s. 121. — *Aschan, Joh.*: Iakttagelser under en studieresa s. 136.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 93. — Skandinavian kemistiseurojen toiminta-aloilta s. 97. — *Palmén, John*: Viime kymmenvuotiskauden aikana tapahtunut kehitys orgaanisten kemikalioiden valmistuksen alalla s. 98. — *Buch, Kurt*: Uusi kolerimetriputki pH:n määrittämiseksi s. 112. — *Nordström, A. M.*: Tutkimus suomalaisesta kuusipihkasta IV s. 115. — *Öholm, Lars W.*: Kuparisulfaatin diffusio s. 121. — *Aschan, Joh.*: Havaintoja opintomatkalta s. 136.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

13. IV. 1934.

§ 1. Med styrelsens förord och på förslag av dr Ekwall och ing. Ringbom invaldes som nya medlemmar i Samfundet ingg: *Edvard Degerholm, Gustaf Klingstedt* och *Eric Rajalin*.

§ 2. Styrelsens vid samfundets möte i mars bordlagda förslag till stadgar för Alfthanska fonden godkändes. Beslöts att stadgarna skola publiceras i Meddelandena och att därvid av dem skall tagas nödigt antal särtryck.

§ 3. Professor *Walter Wahl* föredrog om *den nyupptäckta tunga väteisotopen*. År 1929 konstaterades, att i det vanliga syret med atomvikten 16 ingår ungefär en sexhundredredel av en isotop med atomvikten 18. Det väckte snart uppmärksamhet, att trots

existensen av detta tyngre syre det ur vattnets sammansättning tidigare beräknade värdet för vätetens atomvikt fullständigt överensstämde med det genom mätningar med Astons masspektrograf erhållna. Förklaringen måste sökas i att även vätet innehåller en tyngre isotop. Denna insikt ledde år 1932 till den märkliga upptäckten av en väteisotop med atomvikten 2 i stället för det vanliga vätet 1. Ett stort antal främst amerikanska forskare kastade sig genast över det intressanta nya forskningsområdet och ha inom knappa två år efter upptäckten redan publicerat en hel mängd resultat av framgångsrika undersökningar. Det tunga vätet ingår i vattnets väte ungefär i förhållandet 1 : 5000. Det finnes anrikat i vätgasfabriker, elektrolytiska celler och även i upprepade gånger omladdade vanliga ackumulatorer. Elektrolytiskt framställd vätgas innehåller mindre av det tyngre vätet än på kemisk väg framställd. Det tyngre vattnet anrikas sålunda i återstoden efter elektrolys. Härigenom vinnes möjlighet att på elektrolytisk väg erhålla den tunga väteisotopen. Den nya isotopen har redan framställts i något så när ren form och benämnes deuterium eller diplogen. Dess viktigaste förening är självfallet deuteriumoxid eller »tungt vatten». Detta skiljer sig till sina fysikaliska egenskaper tydligt från vanligt vatten, i det att dess specifika vikt är ungefär 1.1, dess smältpunkt + 3.8 grader och kokpunkten 101.6 grader: täthetsmaximum ligger vid + 11.6°. Växter och djur synas ej kunna tillgodogöra sig det tunga vattnet. Frön som fuktats därmed gro ej och grodyngel dör i vatten, som innehåller mer än 30—40 % deuteriumoxid. I Amerika ha kemister med där vanlig smartness startat fabriksmässig tillverkning av det tunga vattnet, varav enligt en annons en fabrik i Kalifornien tillverkar en halv liter i månaden till ett pris om 80 dollars per gram. Ämnet användes tillsvidare enbart för vetenskaplig forskning, för vilken det erbjuder rika möjligheter. Man kan nämligen tänka sig det tyngre vätet ersätta det vanliga i både oorganiska och organiska väteföreningar. Allredan ha framställts »tung ammoniak» och »tung ättiksyra» m. fl. Den fruktbaraste användningen har deuterium funnit vid söndersprängning av atomer, där dess atomkärna såsom varande två gånger tyngre än den vanliga vätekärnan verkar som en särskilt kraftig projektil. Den kände fysikern Rutherford och hans medarbetare har redan uppnått mycket intressanta resultat genom att på detta sätt sönderspränga bl. a. litiumatomen och berylliumatomen.

Ordföranden framförde samfundets tack. Med anledning av föredraget yttrade sig ordföranden och föredragshållaren.

§ 4. Dr. Bertel Nybergh föredrog om *planerna på inblandningstvång för sprit i bensin i Sverige och Finland*. Såsom känt har ett sådant inblandningstvång införts i de flesta europeiska länder, främst för att ernå jämn avsättning av lantbruksprodukter. Även i Sverige föreligger nu ett lagförslag om inblandningstvång och det anses sannolikt att detta förslag godkännes främst med bondeförbundets och socialdemokraternas röster. Även hos oss har, såsom tidningsnotiser

vetat förmåla, en liknande åtgärd planerats. — Förhållandena i Sverige åberopas ofta såsom exempel då åtgärder av olika slag här skola vidtagas. Föredragshållaren konstaterade emellertid i detta fall, beträffande spritindustrin och betingelserna för ett inblandningstvång i Sverige och Finland några grundväsentliga olikheter, vilka man bör känna för att rätt kunna bedöma frågan.

I Sverige användes bensin till 25 % försatt med sprit, s. k. lättbentyl, allredan frivilligt i stor utsträckning. Sprittillsatsen förhindrar s. k. knackning i motorn och erbjuder även annars en del fördelar. Rent motortekniskt föreligga här värdefulla erfarenheter att bygga på. Ifråga om det industriella läget må märkas, att Sverige har en högt utvecklad spritindustri, bestående både av vanliga brännerier, 109 till antalet vilka som råmaterial främst använda potatis, och av icke mindre än 22 sulfitspritfabriker, som förjåsa sulfittillverkningsfabrikernas avlut. Brännerierna tillverka sprit för dryckesvaror medan sulfitspritfabrikernas produkter användas både till spritdrycker, för tekniska ändamål och som tillsats till bensin. Sulfitsprits tillverkningskostnader äro högre än bensinets, men genom att den till dricksprit användas andelen av sulfitspriten betalas med ett högt pris, kunna fabriker sälja motorsprit till bensinpris. Då sulfitspriten konkurrerar med potatisbrännvinet, är det främst potatisproducenterna, d. v. s. jordbrukarna, som understöda planerna på ett inblandningstvång. Genom ett sådant skulle nämligen sulfitspriten främst reserveras för motorändamål, varigenom potatisbrännerierna finge lättare konkurrens och efterfrågan på potatis jämväl skulle öka.

Helt annorlunda ligga förhållandena till i vårt land. Först och främst är den totala spritåtgången hos oss endast c:a 3 milj. liter årligen mot 60 milj. i Sverige och även bensinkonsumtionen är här betydligt mindre än den svenska. Vidare må märkas, att i Finland för närvarande existera endast 4 brännerier och 2 sulfitspritfabriker med en produktion, som ej ens tillfredsställer det nuvarande behovet. I Sverige finnes sålunda en färdig väl utvecklad spritindustri, som endast skall bättre utnyttjas, medan det hos oss skulle gälla att i händelse inblandningstvång genomfördes uppbygga till stor del ny industri, såväl brännerier som särskilt sulfitspritfabriker. Denna utvidgning komme att erfordra en hel del kapital och beaktas måste även att förhållandena hos oss äro tekniskt något ogynnsammare än i Sverige genom att sulfittillverkningskostnaderna hos oss innehåller mindre socker. Då drickspritkonsumtionen hos oss är rätt liten skulle, även om denna reserverades för brännerierna, jordbrukarnas vinst av ökad potatisavsättning bliva betydligt mindre än i Sverige. För försvarsberedskap skulle däremot ett inblandningstvång medföra stora fördelar, som på andra vägar ej skulle kunna nås. Vårt land behöver nämligen i krigstid mycket stora spritmängder som motorbränsle i stället för bensin och petroleum, för kruttillverkning samt för medicinska behov. Detta krigstidsbehov skulle ej på långt när kunna fyllas av vår nuvarande svaga spritindustri och spritfabriker kunna ej vid ett krigs-

utbrott i hast anläggas. Det vore därför ur försvarssynpunkt synnerligen betydelsefullt att vår spritindustri skulle utvecklas.

Föredragshållaren sammanfattade slutligen för- och nackdelarna av ett inblandningstvång för sprit i bensin hos oss. Nackdelarna äro: prisstegring på motorbränsle (7—10 pi per liter), minskade tullinkomster för staten på grund av mindre bensinimport samt nödvändigheten att i vårt kapitalfattiga land grunda en i huvudsak ny industri, som på grund av mindre fördelaktiga tekniska förhållanden sannolikt bleve föga lönande. Fördelarna bleve: bättre försvarsberedskap, något ökade arbetstillfällen, en mindre ökning av efterfrågan på potatis och en viss förbättring av motorbränslets kvalitet och den nationalekonomiska vinsten av minskad bensinimport.

Ordföranden tackade föredragshållaren. Med anledning av föredraget uppstod diskussion varunder yttrade sig herrar Aschan, Erik Ehrnrooth och Pyhälä samt föredragshållaren.

§ 5. Dr *Kurt Buch* demonstrerade ett *kolorimeterrör*, som konstruerats främst med tanke på pH-bestämningar av vätskor med svag pufferverkan. En närmare beskrivning över apparaten ingår i Meddelandena.

Ordföranden tackade dr Buch.

Möte. — Kokous.

12. X. 1934.

§ 1. Som nya medlemmar i samfundet invaldes med styrelsens förord fil. dr *Lennart Simons*, föreslagen av prof. Öholm och under-teknad Enkvist, samt dipl. ing. *Sven Weckman*, föreslagen av dr Nybergh och Smedslund.

§ 2. Dr *Bertil Nybergh* höll ett föredrag om *föräldringsprov och köldprov med kautschukvaror*, ett sammandrag av de undersökningar han utfört tillsammans med ing. S. Weckman. Gummitts föräldring är en företeelse vars följder äro allmänt bekanta: gummit mister sin elasticitet, blir hårdare och sprödare och till sist oanvändbart. Föräldringsprocessen anses i främsta rummet vara en oxidationsprocess, påskyndad av värme och ljus, ehuru även en del andra kemiska reaktioner samverka. Föräldringsens hastighet är i hög grad beroende av olika faktorer, omgivande gasens sammansättning och värmegrad, gummitts art och vulkaniseringsgrad o. a. Den moderna gummitekniken förfogar över nya medel, dels sådana som reglera vulkaniseringsprocessen, så att den lättare kan behärras, dels sådana som direkt verka skyddande mot föräldring.

Trots dessa framsteg är det allt ännu önskvärt att genom enkla, snabba prov inom några dagar kunna avgöra om ett gummislag är hållbart. Vid sådana prov söker man skärpa de huvudfaktorer som påverka den vanliga föräldringen, främst då genom att höja tempera-

turen och att öka syremängden i luften, i vissa fall t. o. m. genom ökat tryck. Ingen av dessa metoder ger resultat som fullt motsvara den naturliga föräldringen men de giva dock viktiga besked om gummits kvalitet. — Föredragshållaren redogjorde för olika serier konstgjorda föräldringsprov ur vilka de olika faktorernas inverkan på gummitts hållfasthet och töjning framgick.

Gummitts köldhårdighet är en egenskap som är mycket litet undersökt, då den i de flesta andra länder ej spelar någon praktisk roll; hos oss kan den vara mycket viktig i vissa fall, emedan en del gummislag bliva fullkomligt hårda vid skarp köld. — Föredragshållaren redogjorde för en del försöksserier ur vilka framgick vilka huvudfaktorer köldhårdigheten är beroende av. Systematisk undersökning och förbättring av tillverkningsmetoderna har lett till att fullt köldhårdigt gummi kan erhållas.

Ordföranden framförde samfundets tack. Med anledning av föredraget yttrade sig ytterligare dr Östling, prof. v. Wendt, ordf. och föredragshållaren.

§ 3. Mag. *Arne Sirén* redogjorde för en *undersökning beträffande giltigheten av Stokes-Einsteins formel för diffusionen* i det fall att de diffunderande molekylerna äro av ungefär samma storlek som lösningsmedlets molekyler. Av resultaten framgår att formeln i nämnda fall icke gäller strängt, utan att värdet för radien hos bestämd substans molekyler utfaller desto högre ju mindre inre friktion lösningsmedlet har.

Ordföranden framförde samfundets tack. Med anledning av meddelandet yttrade sig proff. Öholm och Wahl samt mag. Sirén.

§ 4. Efter en orienterande regörelse av dr *Bertil Nybergh* voro samfundets medlemmar i tillfälle att bese Försöksanstalten, särskilt dess köldtermostatrum för temperaturer intill — 40 grader, dess hygrostaturum för konstant fukt samt dess gummiprovningsavdelning.

Från de skandinaviska kemistsamfundens verksamhetsfält.

Kemisk Forening.

30. X. 1934. Årsmöte i Universitetets kemiske Laboratorium, Østervoldgade 5, varvid en mängd löpande ärenden behandlades. Programmet upptog vidare ett föredrag av fil. dr. *Stig Veibel* om »Enzymatisk hydrolys av glukosider». Att åhöra föredraget voro även Biologisk Selskabs medlemmar inbjudna.

27. XI. 1934. Möte i Landbohøjskolens kemiske Auditorium, Bülowvej 13, varvid fil. dr. *Kr. Højendahl* föredrog »Om Dielektricitetskonstanten af flydende og faste rene Stoffer (med demonstration av apparat).

Det senaste decenniets framsteg i framställning av organiska kemikalier.

Av

John Palmén.

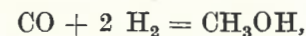
Det har ofta framhållits att läroböckerna i kemi alltid visa en tidsförskjutning av minst 10 år mellan aktuellt i tekniken använda och i läroböcker upptagna kemiska reaktioner. Särskilt kan en än större efterblivenhet konstateras beträffande organisk kemi, som trots lysande framgångar under mer än ett halvsekel, haft svårt att ernå en tillbörlig plats i den kemiska undervisningen. Såsom ett bevis härför må framhållas att ett lägre vitsord i kemi vid högskolor nästan intill dag som i dag är alls icke omfattat andra kolföreningar än de allra enklaste. Att den elementära undervisningen i oorganisk kemi upprätthållit intimare kontakt med den kemiska industrin beror på många orsaker, främst måhända därpå att de kända oorganiska föreningarna äro endast c:a 35,000 till antalet mot c:a 300,000 organiska. Emellertid har den organiska kemien under och efter världskriget beträtt nya banor, vilka göra att en stor förändring i undervisningen sker och måste ske, om den praktiskt verk samma kemisten skall kunna hålla sig i nivå med teknikens framställningsmetoder. Särskilt må framhållas att katalytiska och högtrycksprocesser fått en ledande plats inom den kemiska teknologien och sålunda avskiljt industriens kemi från det organiska laboratoriets glaskärlskemi. På sätt och vis utgör den katalytiska hydreringen genombrottet för en ny tid inom organisk kemisk industri, och bästa beviset för dess stora betydelse är dess mångsidiga användning inom tekniken under det att den samtidigt upptäckta Grignardreaktionen, vars utomordentliga teoretiska betydelse är oomtvistlig, endast i begränsad skala nått praktisk användning. På denna grund har det säkerligen intresse att närmare skärskåda de organiska kemikaliernas framställning mera ur aktuellt använda reaktioner än ur totalsyntetisk och strukturbestämmande synpunkt. Detta utgör ingalunda ett åsidosättande av de sistnämnda,

som fortfarande är den fasta grund, på vilken såväl teoretisk som teknisk organisk kemi vilar, utan fastmer en numera nödvändig komplettering. Vid en behandling av nyare organiska kemiska processer varken bör eller kan den hävdvunna indelningen av organiska kemiska föreningar uppgivas. Vi behandla därför först de alifatiska föreningarna, för att därefter övergå till de aromatiska, tagna i vidsträckt mening.

I. Alifatiska föreningar.

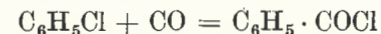
Vi begynna framställningen med hydreringen av kolmonoxid till metanol, emedan densamma såsom råmaterial användes kolets första direkta oxidationsprodukt. Kolmonoxidens hydrering, som tekniskt genomförts dels av Patart, dels även av Badische Anilin- und Sodafabrik med användande av c:a 450° temperatur och 200 atmosfärers tryck under användning av zink- och kromoxid som katalysatorer, har varit ekonomiskt katastrofal såväl för framställning av metylalkohol genom torrdestillation av trä som för dess isolering ur sulfatcellulosafabrikernas kondensat, vilket är nogsnamt känt i detta land. I förbigående må nämnas att den nämnda tyska fabriken, som numera uppgått i I. G. Farbenindustrie, enligt patentföreskrifterna verkställer hydreringen med en gasblandning av 70 % CO, 25 % H₂ och 5 % N₂ vid 400° och 200 atmosfärers tryck i närvaro av zink- och kromoxid som katalysatorer. Då patentföreskrifter ofta endast representera de grundläggande försöken och senare erfarenheter behållas som fabriks-hemligheter, äro dessa uppgifter från 1925 säkert förlegade.

Hydreringen av kolmonoxid, representerad genom reaktionen:



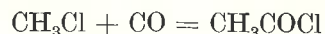
utgör ett mellanstadium — slutprodukten vore ju metan — som överhoppas en tidigare hydreringsprodukt, formaldehyd. Formaldehydframställningen har nämligen så viktig den än är ännu icke kommersiellt kunnat realiseras. Däremot torde den tekniska framställningen av en oxidationsprodukt av formaldehyden, d. v. s. myrsyra snart bli en verklighet.

Kolmonoxiden användes ej endast till hydrering, utan såsom känt införes den såsom sådan vid Gattermann-Kochs reaktion i fenoler under bildning av aromatiska oxialdehyder. Denna reaktion har numera blivit utvidgad av Dieterle och Eschenbach (1927) i sådan riktning att klorbensol ger benzoyl-klorid.



Den har även tillämpats på alifatiska halogenföreningar, var-

för utsikt förefinnes att framställa acetylklorid genom inverkan av kolmonoxid på metylklorid.



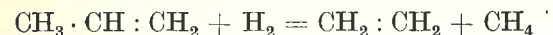
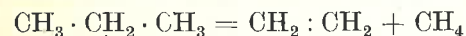
Även alkoholer addera vid användning av höga tryck och förhöjd temperatur samt lämpliga katalysatorer kolmonoxid och sålunda har H. Dreyfus (1927) framställt ättikssyra såväl som aceton ur metylalkohol och kolmonoxid. Dessa arbeten hava främst avsett att ernå billiga kemikalier för framställning av acetylcellulosa.

Av det ovarsagda framgår klart att kolmonoxiden numera intager en central ja tillöchmed ingångsställning i den organiska syntesen. Emellertid är det möjligt att koldioxiden inträder konkurrerande, emedan den vid vissa reaktioner reagerar utan de höga tryck, som försvårar kolmonoxidens användning. Klorofyllen som förmedlare vid dylika reaktioner har därmed upphört m. a. o. den har undanskjutits från en allenahärskande ställning.

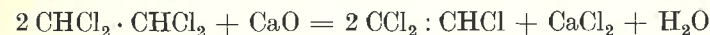
De lägre alifatiska kolvätena äro lätt tillgängliga såväl i natur- och kolgas som i bergoljans lättflyktiga delar för att icke tala om nedbrytningsprodukterna vid de olika crackingsförfarandena. Under en lång tid betraktades alifatiska kolvätens klorering såsom en jämförelsevis kaotisk reaktion. Redan 1921 lyckades det dock de tyska forskarna Martin och Fuchs att utreda valensenergin mellan klor och kol i klorerade metaner. Vid klorering av metan uppfyllas de teoretiskt erfordrade betingelserna för monosubstitution vid ca 300°, under det att högre klorerade produkter uppstå vid högre temperatur särskilt om ytkatalysatorer användas. Den praktiska tillämpningen härstammar emellertid från försök av tvänne amerikanare L. F. Martin och A. R. Lux, som elegant lyckats gradvis klorera olika alifatiska kolväten genom att såsom halogenförmedlare använda oorganiska element vilka bilda en lägre och en högre klorid såsom exempelvis antimön och jod. Till den till en bestämd temperatur uppvärmda kloriden införes i gasform under övertryck klor och kolväte i gasform. Det har sålunda blivit möjligt att i tillfredsställande utbyte framställa icke allenast metylklorid ur metan utan även andra monoklorföreningar av alifatiska kolväten. Genom hydrolys erhållas sedermera av de sistnämnda propyl-, butyl- och amylalkohol. Av motsvarande omättade kolväten framställas genom enkel addition dihaloidföreningarna, varvid bör ihåggkommas att etylen-, propylenklorid och -bromid vunnit en betydande användning och förty av-sättning. De högre halogenföreningarna beredas emellertid huvudsakligast enligt hävdvunna metoder. Så t. ex. erhålles

det oantändbara lösningsmedlet tetrakolmetan fortfarande genom klorering av kolsvavla.

Den termiska nedbrytningen av alifatiska kolväten den s. k. crackingen är en reaktion på modet som intensivt studerats. Härvid är det skäl att observera att utom nedbrytande processer, även uppbyggande kolsynteser kunna annoteras. Särskilt övergår metan förrän fullständig sönderdelning i kol och väte äger rum i etylen resp. acetylen. Etan ger vid cracking i gott utbyte etylen och faktiskt är förfarandet ett av huvudkällorna för etylen. Propan spjälkes termiskt i etylen och metan under det att normal butan sönderdelas i propylen och metan eller slutligen i etylen och metan. Propylenets sönderdelningspunkt ligger vid ca. 650°, metanets däremot vid ca. 1000°. Dessa reaktioner belysas av nedanstående likheter:



Acetylen framställningen ur kalciumkarbid med vatten står fortfarande främst, men är trots alla biprodukter kostbar i avseende å energibehov och därför dömd att utmönstras, då acetylenets användning dag för dag ökas. Acetylenpriset 4 cent per skålpund eller ca. 4 mk. per kilo är för betur-gande såväl vid framställningen av klorhaltiga lösningsmedel ur detsamma som vid oxidation eller kanske hellre hydratation till acetaldehyd och ättikssyra. Vad de förstnämnda vidkomma hava vi främst att beakta trikloretylen $\text{CCl}_2 : \text{CHCl}$, som framställes ur tetrakloretan medels kalk.



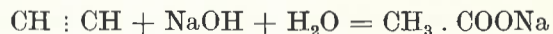
Utom att det vid 87° kokande trikloretylenet, som går under det enkla namnet »tri», användes för att ur kaffe extrahera koffein, har den i kemisk eller s. k. torr tvätt ersatt benzinet, emedan det icke kvarlämnar någon bensinluk. Huvudsakligast användes dock acetylen för framställning av acetaldehyd, ättikssyra och denna syras anhydrid. För den växande acetylcellulosaindustrin är billig acetaldehyd tillsvidare en primär nödvändighet ända tills cellulosa-acetatet ersättes av motsvarande propionat. Då så sker kommer ättikssyreanhydriden att undanträngas av den hittills

svårtillgängligare propionsyreanhydriden. För framställning av den förstnämnda föreligger emellertid ett intressant framställningssätt, genom vilket successiva reaktioner kombinerats på ett elegant sätt. G. Roy har utarbetat detta sinnrika förfarande för framställning av ättiksyreanhydrid och opolymeriserad acetaldehyd. Han behandlar acetylen och ättiksyra med kvicksilver eller andra katalysatorer och erhåller etylidendiacetat:

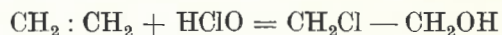


Denna acetal kan därefter genom Roys katalys spjälkas i ättiksyreanhydrid och aldehyd, vilken senare såsom nämnt förhindras att polymeriseras. Med denna process torde dock en vattenavspjälkning från ättiksyra vid låg temperatur genom lämplig katalysator utan användning av acetylen framgångsrikt tävla.

Ett nytt förfarande för överförande av acetylen i ättiksyra är upptäckt av Strosacker 1930. Han har nämligen funnit att natronlut under tryck förvandlar acetylen till natriumacetat, och det har visat sig att samma hydratationsmedel även kan användas för etylen. Tyvärr kunna vi icke fördjupa oss i denna senare process, som därjämte innebär en dehydrering. Vi anför därför endast den summariska reaktionslikheten för bildning av natriumacetat ur acetylen:

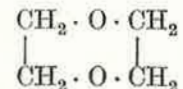


Etylen har sedan världskriget framträtt såsom ett råmaterial för olika produkter. För att erhålla senapsgas framställdes i Tyskland etylenklorhydrin genom en länge känd reaktion, d. v. s. anlagring av underklorsyrlighet till etylen.



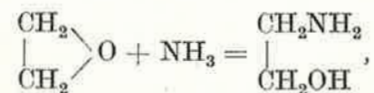
Med samma ändamål framställde även den engelska talande världen etylenklorhydrin redan under världskriget, utan att dock finna någon större teknisk användning för klorhydrinen efter fredsslutet, då efterfrågan på senapsgas plötsligt upphörde. Senare visade det sig att den genom hydrolys erhållna glykolen, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, med stor fördel användes såsom lämplig tillsats till vatten för att sänka dettas fryspunkt till en temperaturgrad, som gjorde blandningen användbar såsom icke fryssande kylvätska i explosionsmotorer. Sedan en gång den enklaste glykolen upphört att vara ett dyrbart laboratoriepreparat, har den även substituerat glycerinet för framställning av icke fryssande sprängämnen. Utom glykoldinitrat hava sedermera andra estrar och etrar tagits i bruk för olika ändamål,

särskilt för deras lösende förmåga. Monoetyletern användes under handelsnamnet cellosolv såsom lösningsmedel för cellulosaestrar. Anhydriden av α, α' -dikloretyleter kallad *chloret* användes för extraktion av synnerligen värdefulla smörjoljor. I detta sammanhang må nämnas att den dubbla etern av etylenglykolen själv eller det s. k. *dioxanet*

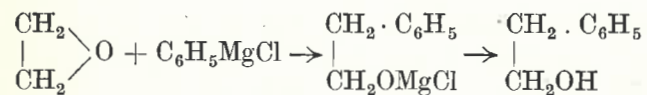


har bland annat funnit användning för att extrahera lignin från trä. Ehuru det måhända är tvivelaktigt om ett lösningsmedel som kostar 50 mark per kilo, och, som först i närheten av sin kokpunkt tillfredsställande utlakar lignin från trä, alls tekniskt kunde ersätta bisulfitlösningar eller andra mera kemiskt aktiva uppslutningsmedel vid cellulosaframställningen, måste det medgivas att den uppslutna produkten, dioxancellulosa, dock genom lösningsmedlets lägre temperatur och kemiska indifferentens vid uppslutningen står den nativa träcellulosa närmare än i handeln förekommande vara. Genom Wedekinds dioxanextraktion av lignin hava vi sålunda erhållit en mera fysikalisk metod för isolerande av cellulosa ur trä.

Även etylenoxiden har genom massproduktion av etylenklorhydrin blivit lättare tillgänglig. Vid inverkan av ammoniak på den förstnämnda erhålles *etanolamin*:



som för vissa ändamål stadigt undantränger andra solventia. Genom att underkasta etylenoxid Grignard-reaktion med klorbensol och magnesium framställes *fenyletanol*, vilket troligen representerar den första tekniskt värdefulla grignarderingen.



Hydratation av etylen till *etylalkohol* har genom kolvätets sjunkande pris — det utgör nu knappast mer än 1 cent per skålpund eller Fmk. 1: — per kilo — småningom blivit en ekonomisk möjlig alkoholkälla. Trots alla försök att genomföra vattenanlagringen genom nya patenterade förfaranden, har den beprövade användningen av svavelsyra vid hydratationen icke kunnat lämnas. Vid hydrolys av etylsvavelsyra erhålles sva-

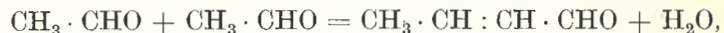
velsyra i sådan utspädningsgrad att den med fördel användes att framställa ammoniumsulfat.

Etylenets segertåg kommer att fortsätta om icke acetylenets pris, som nu är c:a 4 gånger större än det förstnämndas, sjunker till hälften. En sådan möjlighet finnes visserligen öppen genom Franz Fischers arbeten beträffande metanets termiska nedbrytning. Om även acetylenet i nämnda avseenden undantränges av etylen, stå dock genom dess hart nog enastående polymeriseringsförmåga många vägar öppna för en utvidgad användning. Mignonac har visat att acetylen genom tysta elektriska urladdningar övergår i en trimer form, divinylacetylen, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CCH} : \text{CH}_2$. Det dimera acetylenet, vinylacetylen $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{CH}$, adderar såsom Carothers visat lätt klorväte under bildning av 2 klorbutadien eller kloropren, vilket kan uppfattas såsom isopren, där metylgruppen ersatts med klor:

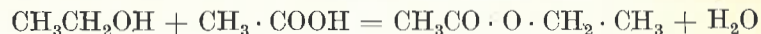
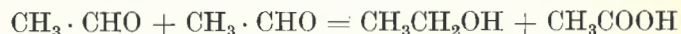


Genom polymerisation övergår kloropren i en syntetisk kautschuk dupren, som genom sin resistens mot oljor, lösningsmedel, syror och värme blivit ett värdefullt substitut för naturkautschuk för speciella ändamål, där ökad hållbarhet kan betalas med ett högre pris. Utom att duprenet besitter kautschukens elasticitet är den överlägsen den vanliga kautschuken i dess otrevliga egenskap att försämras genom ålder.

Tidigare har framhållits att syntetiska föreningar konkurrera både med urgamla och nya jäsningsprodukter. Etylalkohol från etylen har fördelen av högsta renhetsgrad. Weizmannjäsningen, ett resultat av världskrigets acetönhunger för framställning av röksvagt krut, varvid utom aceton såsom känt den för lackindustrin så viktiga butanolen utvinnes, står redan hotad av syntetisk butanol. Acetaldehyd kan nämligen genom aldolkondensation överföras i krotionaldehyd:



vilken genom reduktion ger n-butylalkohol. Så länge aceton har stor efterfrågan kan Weizmann-processen bibehålla sin betydelse, men ökas efterfrågan på etylacetat omsvängas förhållandena genom den intressanta Cannizaro-reaktionen, som Zeisberg låter acetaldehyden undergå. Två molekyler acetaldehyd dismuteras in situ till etylalkohol och ättiksyra, varpå dessa esterificeras till etylacetat:



Härav framgår att butanolens framtida produktion blir beroende av om efterfrågan på aceton eller etylacetat kommer att överväga. Aceton är utan tvivel ett av de bäst lösande organiska ämnen vi känna, men dess reaktivitet som keton — varigenom oavsedda reaktioner lätt inträffa — gör dess användning ofta mindre önskvärd. Inom flere viktiga industrier, t. ex. cellulosaestrarnas, strävar man även avsiktligt från acetonet och söker ersättning dels i estrar, dels i halogenhaltiga solventia.

Alkylernas metallföreningar ha tidigare knappast ägnats uppmärksamhet utom det vetenskapliga laboratoriet. Sedan man upptäckt att blytetraetyl hindrar s. k. knäckning i explosionsmotorer, har den nämnda föreningen fått praktisk användning. Den framställes genom inverkan av etylklorid på en legering av bly och natrium. I detta fall kan en Grignardreaktion eventuellt föra till ett bättre ekonomiskt resultat.

Inom kolhydratkemien äga, såsom vi sett, stora omvälvningar rum. Nedbrytningen av stärkelse och cellulosa till glykos antaga allt större proportioner. Av den sistnämnda erhålles lätt genom enzymatisk jäsning citronsyra. Jämsides med denna utvecklar sig en ny alkalisk jäsning av rörsocker till glycerin.

Även rörsockrets enkla hydrolys har tilldragit sig ett intresse genom att fruktsocker utan våda kan förtäras av diabetiker. Faktiskt framställes redan avsevärda kvantiteter fruktos och snart följer framställningen av andra monosackarider.

Konstsilket har under mer än ett decennium tilldragit sig ett överväldigande intresse, och kännedomen om råmaterialet, cellulosan, har härigenom stegrats och specificerats. Här är icke platsen att närmare utveckla huru fysikaliska metoder alltmer tagits i bruk för att lösa kemiska strukturproblem. Dock må framhållas att resultatet, som vunnits beträffande cellulosaestrar och etrar äro av stort intresse även för kemisten. Såsom en rent kemisk vinning kan nämnas att även mera komplicerade estrar och etrar än acetat och metyl- och etylföreningar numera fått teknisk betydelse. Särskilt riktas intresset på propionatet såsom även tidigare framhållits.

I sammanhang med kolhydraten må nämnas att pentoser i stor skala dehydratiseras till furfurolo eller såsom den numera kallas furfural, som för många processer ersätter den enkla formaldehyden. Då det nämnda furanderivatet lätt oxideras till bärnstenssyra förutspås för denna anhydridbildande tvåbasiska syra en stor framtid.

En reduktion av karboxylgruppen i alifatiska syror har länge stått på dagordningen, men ett sådant sätt att erhålla alkoholer har visat sig svårt att genomföra ekonomiskt i större skala. Nyligen, d. v. s. 1928, har dock Schrauth

upptäckt att denna reduktion kan åstadkommas med milda hydrererande resp. dehydrererande katalysatorer i närvaro av aktiverande substanser vid ett tryck av 200 atmosfärer och en temperatur icke överstigande 350°. Vid användning av omätade alifatiska syroras estrar hydreras även dubbelbindningarna. Behandlas de erhållna högmolekylära alkoholerna med svavelsyra erhålles monoalkylestrar av svavelsyra, vilka hava utomordentliga smutsbindande egenskaper. Natriumsalten av dessa svavelsyrestrar ersätta redan delvis de gammaldags tvålarna då hårt vatten användes, emedan alkylsvavelsyrorna icke såsom fettsyrorna utfällas av vissa metalljoner.

Även terpenerna och kamferarter ha tilldragit sig intresse, ehuru härvidlag endast gamla processer avputsats. Kamferproduktion med α -pinen såsom utgångsmaterial har återupplivats av en av Amerikas största kemiska koncerner. För övrigt är terpenkemien — ett område som med största framgång omhulldats hos oss — ett kapitel för sig, som skulle fordra en egen framställning. Jag måste därför inskränka mig till en teoretisk synpunkt, vilken genom nyaste forskning särskilt uppmärksamats. Alifatiska derivat har en benägenhet att bilda långa kedjemolekyler ja rent av långa molekyltrådar. I motsats till dessa representera speciellt de bicykliska alicykliska derivaten, kulformiga komplexer av ringa men likformig tredimensional utsträckning, vilka på denna grund utöva sfärisk attraktion och representera en högst koncentrerad materia.

Till sist måste vi göra en flyktig betraktelse av de organiska föreningar, som även innehålla kväve. Härvid framträder den förenklade urinämnesyntesen direkt ur koldioxid och ammoniak som anmärkningsvärd kvantitativt. Stora mängder karbamid framställes för gödningsändamål enligt detta förfarande. I långt mindre skala, men dock betydande och i ständigt växande kvantiteter beredes äggviteämnenas enklaste spjälkningsprodukt, glykoll, genom ammonolys av klorättiksyra. Aminoättiksyra användes med stor framgång såsom föda för personer vilkas muskelutveckling är bristfällig.

Ehuru ovanstående axplockning i flere avseenden är bristfällig och måhända godtycklig, framgår dock med tydlighet att katalytiska förfaranden samt användning av höga tryck och förut oanade temperaturer riktat möjligheterna för den kemiska syntesen. Slutligen må framhållas att enligt ett föredrag som Carleton Ellis hållit vid ett möte föranstaltat av the Institute of Chemical Engineers i U. S. A., en direkt oxidation av petroleumkolväten till karbonsyror och andra derivat är tekniskt möjlig.

II. Aromatiska föreningar.

Det är naturligt att den termiska nedbrytningen av alifatiska föreningar även utlöst en motsvarande behandling av aromatiska föreningar, ehuru de såsom känt bättre motstå pyrolys eller åtminstone mindre tumultariskt sönderdelas. Såsom en motsvarighet till framställningen av etylen ur etan kunna vi nämna bildning av difenyl eller såsom den numera kallas xenen av bensol

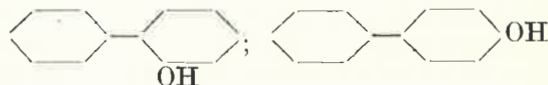


Denna reaktion utnyttjas i kommersiell skala, varvid biprodukten väte nedbringar priset av xenen så att det icke ens utgör det dubbla av bensol. För att lyckas är det nödvändigt att de heta bensolångorna icke komma i kontakt med någon metallyta av vad slag det vara må.

Kloröverflödet i världen sedan världskriget visar sig även tydligt inom de aromatiska föreningarna. Kloreringen av bensol utföres i sådan skala att processen är en respektabel källa för reaktionens oorganiska biprodukt, klorväte. Klorbensol är själv ett i många avseenden utmärkt lösningsmedel, men utgör i än högre grad ett råmaterial för fenol, emedan dess hydrolys numera icke erbjuder tekniska svårigheter. Den förnämsta biprodukten vid klorering av bensol, paradiklorbensol har även användning såsom ett effektivt medel att avlägsna osund lukt och för utrotande av insekter.

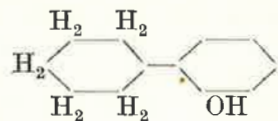
Även xenenerna kunna lätt kloreras, och de olikartade produkter, som härvid kunna utvinnas äro utmärkta dielektrika, utom att hydrolys även här ger fenoler d. v. s. xenoler, som i många avseenden beträffande egenskaper äro mera tilltalande än den giftiga enkla fenolen. För hydrolys av klorbensol, som tidigare betraktades såsom alltför reaktionströg, användes den s. k. Hale-Britton processen, varvid klorbensol får passera genom rörsystem med utspädd natronlut av 360° temperatur och under 350 atmosfärens tryck. Reaktionen, som tager en tid av en ½ timme och försiggår kvantitativt vid tillsats av något difenyloxid och då den är exoterm erfordrar den knappast yttre upphettning. Hydrolys av såväl klor-, brom- som jodbensol kan även genomföras med enbart vattenånga, men trots att den teoretiskt vore idealisk resulterar den i förlust av material, vilket tillsvidare icke kunnat nedbringas till det en sund ekonomi tillåter. Emellertid synes det dock som om alkalikostnaderna vid hydrolysen kunna nedpressas genom att låta den ske successivt. Kalkvatten överför klorbensol i difenyloxid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, varefter den sistnämnda kan hydratiserar numera utspädd natriumfenolatlösning. Genom en så-

dan hydrolytisk spjälkning av klorbensol blir fenolens pris reducerad med c:a 25 % i förhållande till den sedvanliga alkalisältningen av bensolsulfonsyratnatrium. Såsom bevis för kloreringens företräde i förhållande till sulfoneringen kan framhållas att i Förenta Staterna endast en sulfoneringsanstalt överlevat omsvängningen, och denna grundar sin ekonomi numera på att efterfrågan på natriumsulfid är betydande. Dessutom ger den alkaliska hydrolysen ändamålsenligt kontrollerad vissa värdefulla biprodukter, vilkas utnyttjande endast äro i sin linda. Dessa biprodukter äro o- och p-xenol, tidigare kallad o- och p-fenyfenol



Ortoxenol intager såsom farmaceutiskt preparat fenolens plats, dels emedan den är c:a 40 gånger effektivare såsom bakteriegift, dels emedan den utom smaklöshet har den oskattbara fördelen att icke verka giftigt på människan. Paraxenol har funnit en rätt stor användning vid framställning av plastiska ämnen och färger. Särskilt för de förstnämnda har dess motståndskraft mot vatten och höga temperaturer betydelse.

Det har framgått att difenyloxid är en mellanprodukt vid klorbensols hydrolys till fenol. Den har även såsom sådan funnit användning såsom geraniumparfym samt i kvantitativt större skala såsom värmeförmedlare. Härvid har det visat sig att en liten tillsats av xenen höjer värdet i sistnämnda avseende. Även en biprodukt vid framställningen av difenyloxid, o-fenyldifenyloxid, eller o-fenoxixenen har genom sin höga kokpunkt de största förutsättningar att tjäna såsom värmeöverföringsmedel. Genom hydrering av fenol erhålles cyklohexanol, som för olika ändamål är ett utmärkt lösningsmedel. Även xenolerna kunna hydreras och härvid är det att observeras, att den endast till hälften reducerade produkten, känd under namnet cyklohexylfenol



har särskilt enastående egenskaper såsom lösningsmedel.

Genom katalytisk reduktion av bensol är naturligtvis även cyklohexan tillgänglig, men användningen och förty produktionen är icke betydande.

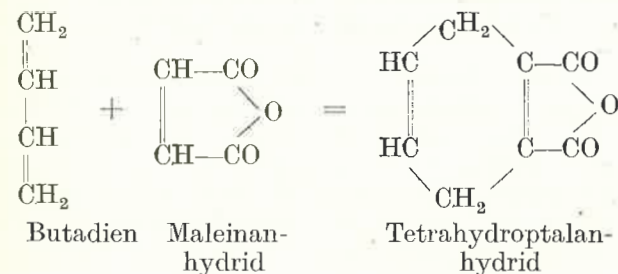
Däremot förefaller det som om en oxidation av bensol enligt

Weiss-Downs process av 1920 skulle giva en mångfald produkter, vilka komma att finna en mångsidig användning. Oxidationen sker sålunda att man leder bensolångor och luft över vanadiumoxid vid 450°. Härvid erhålles maleinsyreanhydrid och fumarsyra.



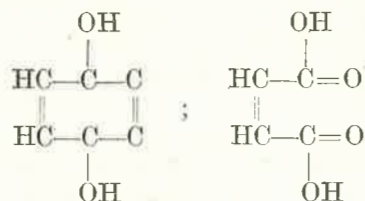
Dessa syror hava tidigare varit en kuriositet på organiska laboratorier, men kunna nu användas för vidare synteser för att framställa bärnstenssyra genom elektrolytisk reduktion enligt Norris och äppelsyra genom hydratation samt för olikartade Diels-Alders diensynteser. Beträffande bärnstenssyra och äppelsyra kan i förbigående nämnas att alkylsuccinater äro utmärkta extraktionsmedel för fruktessencer under det att äppelsyra inträder såsom substitut för vinsyra vid beredning av hållbara fruktsafter såväl som även vid framställning av genom jäsnings erhållna drycker. Vidare må framhållas att en tillsats av äppelsyra mognar vin snabbt genom att påskynda utfällningen av vinsten.

Diensynteserna ha en rikhaltig tillämpning redan nu, och konkurrera snart sagt med Grignard-reaktionen. Emellertid måste vi såsom exempel inskränka oss till det enklaste fallet av konjugerade dubbelbindningar nämligen butadien:



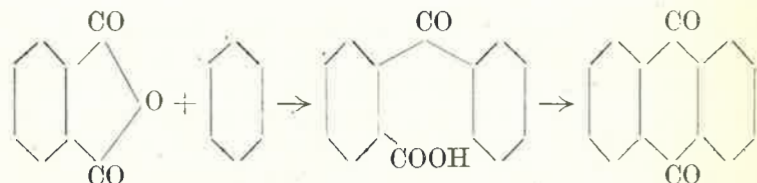
Krackbensiner innehålla ofta kolväten med konjugerade dubbelbindningar, som äro störande såtillvida att de polymerisera och giva upphov åt produkter av hög molekylarvikt som absorbera syre under bildning av sega gummiartade ämnen. Maleinsyreanhydriden har nu givit oss ett medel att avlägsna dessa oxiderade polymerisationsprodukter till och med i kristallinform. I förbigående må nämnas att maleinsyreanhydrid även vid färgningen av bomull har betydelse. Genom att doppa bomullsgarn i smält maleinsyreanhydrid esterifieras

fibern och immuniseras mot substantiva färgämnen, men samtidigt ernår fibern en stor affinitet för basiska färger. Sist och slutligen har det visat sig att maleinsyra är ett utmärkt medel för förhindrande att fetter härskna. Den liknar i detta avseende hydrokinon och dess antiöxiqenvärde framträder bäst genom att skriva dessa ämnens formler på följande sätt:



Tillämpas den katalytiska ångfasoxidationen, om jag så får kalla den, på naftalin, erhålles ftalsyreanhydrid, vilken såsom känt har en mångsidig användning för att framställa äkta fräqer, plastiska ämnen, droger m. m. Billig ftalsyra har i tiden möjliggjort den tekniska indigosyntesen. Råmaterialet var då såsom nu det rikligt i stenkolstjära förekommande naftalinet. En tillfällig upptäckt att kvicksilversalt katalyserar naftalinets oxidation med rykande svavelsyra till ftalsyra — om jag minnes rätt gjordes upptäckten genom att en laboratoriepojke söndrade en termometer — ledde då till en ekonomiskt lönande indigosyntes, varvid i förbifarten kontaktförfarandet för svavelsyra utarbetades. En ångfasoxidation av naftalin med luft nedpressar av allt att döma kostnaderna och ftalsyran får säkert en utvidgad användning inom färgämne- och andra industrier.

Såsom exempel kunna vi nämna Gustav Hellers process för framställning av antrakinon, grundsubstanten för de värdefulla alizarin, indantren- m.fl. andra färger. Det motsvarande kolvätet ingår visserligen i stenkolstjära, men är svårt att rena. Heller behandlar ftalsyreanhydrid, med bensol och Friedel-Crafts beprövide kondensationsmedel, aluminiumklorid, och erhåller kemiskt ren antrakinon:



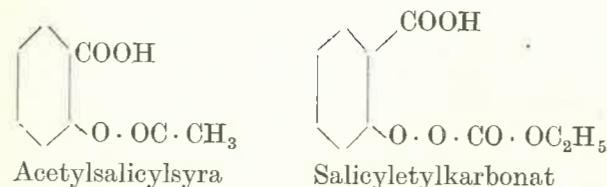
Ännu viktigare är att förfarandet kan tillämpas på olika bensolderivat såsom klorbensol, toluol m. fl. I förbigående må näm-

nas att ftalsyreanhydriden genom kondensation med glycerin ger konsthartser s. k. glyptaler samt att kondensationsprodukten med fenol, fenolftalein utom att den har värde såsom indikator undantränger på medicinskt område cascara, aloe m. fl. purgativa droger. Liksom klorbensolens hydrolyt riktat och givit preparativt mycket rena fenoler, har en amonolys av densamma under tryck framfört på marknaden anilin av tidigare okänd renhet. Biprodukterna utgöras av difenylamin och fenol. Den förra har visserligen ännu en begränsad åtgång, men står väntande i kön bland de derivat som plötsligt rycka fram för ny användning.

Jag har tidigare framhållit att många av de nya eller förbilligade gamla syntetiska produkterna hava användning såsom färger. Bomullens allt högre förädling genom mercerisering, viskossilket, i den anglosachsiska världen kallat rayon, såväl som acetyl- och etersilket hava erfordrat färgämnen med speciella egenskaper, men färgämnesynteserna måste såsom omfattande ett kapitel för sig lämnas därefter.

Däremot kan i förbigående framhållas att parfymindustrin och de farmaceutiska produkterna riktats med en hel massa nya och särdeles intressanta preparat.

Hexylresorsin eller kanske hellre hexylresorcinol representerar ett nytt utomordentligt antiseptikum. Barbitursyrepreparaten äro även legio och ökas ytterligare oaktat man redan velat betrakta denna sömnmedelsgrupp, som upptäcktes för 30 år sedan av Emil Fischer såsom jämförelsevis utvattnad. Bland antipyretika har aspirinet eller acetylsalicylsyran alltid intagit en framstående plats, men dock trots allt vid långvarigt bruk visat olägenheter. Särskilt lovande bland substituten är salicyletylkarbonat:



Framgångsrikt har även införandet av divinyleter $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ för totalanestesi varit.

Nytt kolorimerrör för pH-bestämning.

Av

Kurt Buch.

De flesta hittills konstruerade kolorimeteranordningar, avsedda för bestämning av pH med indikatorer lida av olägenheten, att undersökningsvätskan under överföringen till kolorimeterkärlet samt ofta även, medan mätningen varar, står i förbindelse med yttre luften, vadan svagt puffrade lösningar såsom t. ex. naturvatten kunna råka under luftkolsyrans inverkan. För att avhjälpa detta fel, konstruerade förf. 1928¹⁾ ett kolorimerrör försett med en glaskran med ficka, som möjliggjorde fyllning av röret med undersökningsvätskan, avmätning och tillsats av indikator samt kolorimetrering i samma rör under fullständig isolering från yttre luften. Kolorimetreringen med detta rör sker enligt metoden att jämföra färgen med en serie pufferrör med kända pH-värden av samma dimensioner, i vilka indikatorn avmätts till puffern i *samma rör med fickkran*. Användningen i praktiken blottade emellertid den olägenheten, att det är förenat med svårigheter att anskaffa pufferrör och fickkranrör med nöjaktigt lika inre diameter. För att avhjälpa detta infördes en förbättring, vars konstruktion framgår ur fig. 1a; A är förenämnda fickkran. Vätskan införes, ifall dess isolation från yttre luften anses nödvändig, genom ett i botten av röret mynnande glaströr, som fästs vid en över rörändan skjuten gummipropp. Vätskan avrinner genom det kortare röret. Sedan 1 ½ till 2 rörvolymers vätska runnit igenom, så att den vätska, som slutligen finnes i röret ej varit i beröring med den ursprungliga luften i röret, avtages gummiproppen med glaströren samt den inslipade glasproppen påsättes utan luftblåsor. Sedan vändes röret om. Indikatorlösningen påfylles i den på förhand utåtvända fickan samt inblandas med vätskan genom att vrida om kranen, varefter röret omskakas. Enär indikatorn endast långsamt blandar

¹⁾ K. Buch: Die pH-Bestimmung des Meerwassers. Havsforskningsinstitutets skrift N:o 53 sid. 23, 1928.

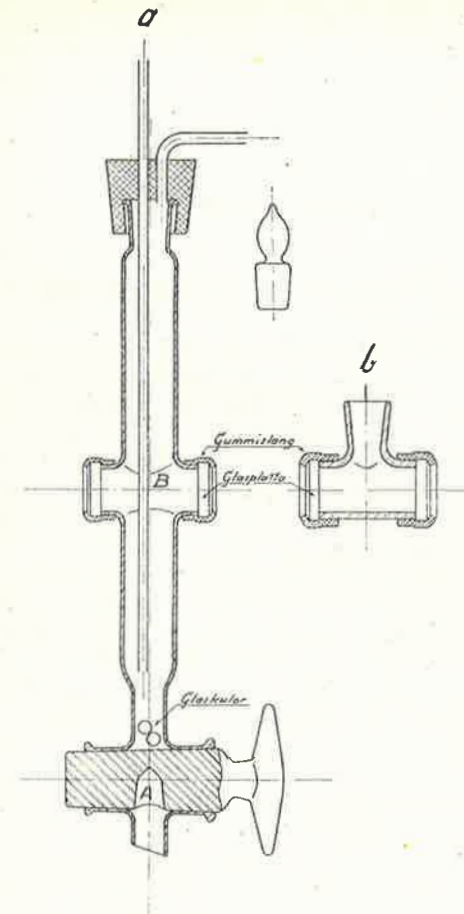


Fig. 1 a och 1 b.

sig med undersökningsvätskan, är det lämpligt att hålla i röret ett par glaskulor. Kolorimetreringen sker genom utvidgningen B mellan planparallella glasplattor lämpligen på 4 cm avstånd från varandra. Plattorna äro löst påsatta samt fasttryckas med ett stycke gummislang. För att erhålla stadigare tillslutning, är det lämpligt att glasplattornas diameter är något, 1—2 mm, större än rörändans yttre diameter. Rörändarna skola självfallet vara slipade och exakt parallella. Pufferlösningarna upptagas i små rör av *exakt samma längd som kolorimerröret B*. (fig. 1 b). Men avmätningen av indikator till dessa bör såsom nämnts ske i det stora röret. Hela serien pufferrör kan monterats på en ställning med så stora mellanrum mellan rören, att undersökningsröret kan placeras emellan. Göres kolori-

meterrörets inre diameter 16 mm stor, kan det placeras in i Zeiss' Stufenphotometer. De härtill erforderliga ändringarna i anordningarna, t. ex. om det gäller att använda temperaturbadet, äro enkla att åstadkomma.

Havsforskningsinstitutet. Helsingfors. Finland.

Deutsches Referat.

Vorliegendes, speziell für die Bestimmung von pH in pufferarmen Flüssigkeiten geeignete Kolorimeterrohr Fig. 1 a ist eine Verbesserung eines vom Verf.¹⁾ früher konstruirten »Taschenhahnrohres«, welches die Überführung, Abmessung von Indikator durch die Tasche A und Kolorimetrierung unter vollständiger Isolierung von der Aussenluft gestattet. Im älteren Rohr geschah die Kolorimetrierung seitlich unter Anwendung einer Serie gleichdimensionierter Pufferrohre. Da aber die Forderung der Übereinstimmung in den Dimensionen schwer zu erfüllen ist, wurde die Erweiterung B eingeführt, welche Durchsicht zwischen *planparallelen Glasplatten* gestattet. Letztere sind lose aufgedrückt und werden mit Gummischlauch luft- und wasserdicht festgehalten. Die Vergleichspuffer werden in kleinen Rohren Fig. 1 b von genau derselben Länge wie die Durchsichtslänge 4 cm im grossen Rohre aufgenommen. Die Abmessung von Indikator zu den Puffern geschieht im grossen Rohre.

¹⁾ Loc. cit.

Undersökning av finsk grankåda. IV.

Oxidation av hartssyran med smp. 142—143° med kaliumpermanganat.

Av

A. M. Nordström.

En av de mest primära frågor det gällt att klargöra vid försöken att fastställa hartssyrornas konstitution har varit frågan om det antal dubbelbindningar, som ingå i deras molekyl. Genom hydrering¹⁾ och bestämning av jodtalet²⁾ gjordes försök i denna riktning, men resultaten voro till en början varandra motsägande. Hydreringar utförda av *Madinaveitia*³⁾, *Ruzicka*⁴⁾ o. a. ha dock otvivelaktigt givit vid handen att hartssyrorna addera två molekyler väte och således innehålla två dubbelbindningar, av vilka dock den ena reagerar lätt, medan den andra endast med svårighet adderar väte.

Försöken att genom oxidation med kaliumpermanganat i alkalisk lösning bestämma dubbelbindningarnas antal voro likaså till en början osäkra. En svårighet vid användningen av denna metod var isoleringen av enhetliga och rena föreningar ur oxidationsprodukten. Av abietinsyra erhöll *Levy*⁵⁾ en över bariumsaltet renad tetraoxisyra med smp. 251—252° och $\{\alpha\}_D = -41.64$. Denna syras enhetlighet betvivlades av *Ruzicka* och *Meyer*⁶⁾, vilka vid oxidation av abietinsyra med kaliumpermanganat endast erhöillo en dioxisyra med smp. 152° och en annan, sannolikt dikarbonsyra, med smp. 154°. *Levy*⁷⁾ har dock senare visat att hans tetraoxisyra är enhetlig.

¹⁾ *Virtanen*. *Ann.* 424, 161 (1921).

²⁾ *Fahrion*. *Zeitschrift f. angew. Ch.* 14, 1208 (1901); *Tschirch* och *Koritschner*. *Ark. d. Parm.* 240, 580 (1902); *Johansson*. *Arkiv f. kemi m. m.* Bd. 5, No 6, 19 (1917) *Virtanen*. *Ann.* 424, 166 (1921).

³⁾ *Z.* 1923, III, 759.

⁴⁾ *Helv. chim. Acta.* 7, 459, (1924).

⁵⁾ *Ber.* 42, 4307, (1909).

⁶⁾ *Helv. chim. Acta.* 6, 1100—1101, (1923).

⁷⁾ *Ber.* 59, 1310, (1926); *Ber.* 61, 618, (1928).

Även resultaten av permanganatoxidationen måste således anses vara bevisande för förekomsten av två dubbelbindningar i abietinsyra⁸⁾.

De nativa, icke isomeriserade syror ha tills vidare icke blivit undersökta på sitt förhållande vid oxidation med permanganat. Detta kan finna sin förklaring däri, att de numera rätt allmänt anses utgöra endast fysikaliska isomerer av abietinsyra och att därför i och med fastställandet av denna syras konstitution även frågan om de andra hartssyroras inre byggnad, åtminstone vad kolskelettet beträffar, är löst. Om också sannolikhet kan föreligga att de nativa och de isomeriserade syror ha samma kolskelett, är denna fråga emellertid icke på något bindande sätt bevisad. En närmare undersökning av icke isomeriserade nativa syror kan därför både ur denna och andra synpunkter vara av intresse. I föreliggande uppsats redogöres för de preliminära resultaten av oxidationen med kaliumpermanganat av den av mig ur grankåda isolerade syran med smp. 142—143°.

Som utgångsmaterial användes en syra med något lägre specifik vridning än den högsta man genom upprepad omkristallisation kan erhålla, emedan framställningen av en så ren produkt är förenad med stora förluster. Ur den vid oxidationen uppkomna blandningen av syror isolerades tetraoxisyrens natriumsalt på ett enkelt sätt såsom en utmärkt väl kristalliserande och relativt svårslöslig förening. För att karakterisera syran framställdes ytterligare ett antal andra salter, vilka alla visade sig vara lösliga i vatten.

Sammansättningen hos alla dessa föreningar kan hänföras till en syra med formeln $C_{20}H_{34}O_6$, eller en tetraoxisyra. Av titreringen och analysen av silversaltet synes att syran är enbasisk.

Ett visst tvivel på syrans enhetlighet kan den omständigheten väcka att den icke ger de teoretiska värdena för kol vid analys, ehuru salterna väl överensstämmer med tetraoxisyrens formel. Uteslutet är emellertid icke att syran delvis laktoniseras, vilket skulle försäkra det för höga värdet för kol. På en laktonisering vid smältpunktsbestämningen kan även syrans sintring långt under smältpunkten bero.

Det är därför åtminstone i hög grad sannolikt att vid oxidationen av den i fråga varande nativa syran en tetraoxisyra med smp. 162° bildas, varmed även förekomsten av två dubbelbindningar är bevisad. Denna tetraoxisyra är emellertid icke identisk med *Levys* tetraoxiabietinsyra, vilket även framgår därav

⁸⁾ Man bör dock observera att dessa s. k. abietinsyror, som oxiderats, framställts av olika utgångsmaterial och enligt olika metoder och därför även kunna vara olika isomerer.

att något kristalliserat natriumsalt icke erhöles, då för jämförelses skull abietinsyra oxiderades med permanganat enligt samma förfarande, som använts vid den nativa syrans oxidation. Om olikheten har endast steriska orsaker eller om den är av konstitutionell art, är på undersökningens nuvarande stadium omöjligt att avgöra.

Såväl den fria oxisyran som dess natriumsalt visade sig vara högervidande. I detta hänseende visar den samma förhållande som autooxidationsprodukten av den nativa syran⁹⁾. Anmärkningsvärd är även den omständigheten att tetraoxisyrens natriumsalt hade desto större positiv vridning ju högre utgångs syrans negativa vridning var.

Experimentell del.

50 g av syran med smp. 142—143° löstes under omskakning i en 5 liters tubulerad glasflaska i 500 ccm. 2 % kaliumhydroxidlösning. Då all syra löst sig, tillfogades fyra-procentig kaliumpermanganatlösning i portioner på ca. 250 ccm. Så snart permanganatlösningen avfärgats, vilket till en början försiggick mycket snabbt, tillfogades en ny portion. Sammanlagt användes 3,200 ccm. permanganatlösning. Härefter avfiltrerades brunstenen, som sedan upprepat tvättades med hett vatten. Filtratet indunstades på vattenbad varvid koldioxid inleddes i lösningen. Återstoden ansyrades svagt med utspädd svavelsyra och de utfälda syror (I) avsögs och tvättades med varmt vatten. Filtratet och de första tvättvattnen tillvaratogs (II).

Den avfiltrerade blandningen av syror löstes på nytt under uppvärmning på vattenbad i 100 ccm av en 20-procentig sodalösning. Då lösningen lämnades att stå utkristalliserade ett natriumsalt, som avfiltrerades, varvid en fällning (A) och ett filtrat (B) erhöles. Natriumsaltet (A) omkristalliserades ur litet vatten och erhöles då i vackra, vita, nålformiga, glänsande kristaller. Följande utbyten erhöles:

I. Syra med $\left\{ \alpha \right\}_D = -76.68$ gav	8.6 g natriumsalt med $\left\{ \alpha \right\}_D = +12.37$.
II. » » $\left\{ \alpha \right\}_D = -83.33$ »	12.1 g » » $\left\{ \alpha \right\}_D = +13.22$.
III. » » $\left\{ \alpha \right\}_D = -96.61$ »	8.3 g » » $\left\{ \alpha \right\}_D = +14.29$.

Filtratet (B) ger vid ansyrning med svavelsyra en gulbrun substans som mycket påminner om de i kådan förekommande i petroleumeter olösliga beståndsdelarna. Den kan icke erhållas i kristalliserad form och har därför tills vidare icke undersökts. Öundersökt är även den substans, som fås från filtratet II. Denna del av de vid permanganatoxidationen uppkomna syror är löslig i vatten och övergår därför

⁹⁾ Nordström: Finska Kemistsamf. Medd. 39, 26, (1930).

i filtratet. Genom extraktion med eter, tvättning med några ccm. sodalösning och torkning med natriumsulfat samt avdestillering av etern, erhålles denna del av oxidationsprodukten som en svagt gul sirapsartad massa med fettsyralukt. Utbytet härav var i försök I (hartssyra med $\{\alpha\}_D = -76.68$) 16.4 g och i försök II (hartssyra med $\{\alpha\}_D = -83.33$) 11.8 g.

Natriumsaltet. Det två gånger omkristalliserade natriumsaltet underkastades en närmare undersökning. Det visade sig vara kristallvattenhaltigt. Upphettat vid 110° avgav 0.3791 g 0.0438 g vatten och av 0.2468 g erhöles 0.0282 g vatten, vilket motsvarar resp. 11.55 och 11.42 % H_2O . Detta värde stämmer närmast med formeln $C_{20}H_{33}O_6Na + 3 H_2O$, vars vattenhalt beräknas till 12.09 %.

Vid bestämning av natriumhalten erhöles av

0.3791 g Na-salt 0.0636 g Na_2SO_4 och av
0.2468 g » » 0.0420 g »

Härav erhöles för Na värdena 5.17 resp. 5.50 %
Beräknat för $C_{20}H_{33}O_6Na + 3 H_2O = 5.15$ % Na.

Silversaltet. 2 g natriumsalt löstes i 10 ccm. vatten och härtill fogades en lösning av 1.5 g silverniträt i 10 ccm. vatten. Det utfällda saltet avsögs och tvättades med en ringa mängd vatten. Då det är lösligt i rent vatten, kan det endast ofullständigt uttvättas. Det innehåller synbarligen ännu silverniträt och ger därför vid analys för höga värden för silver, som av följande exempel synes:

I. 0.1393 g subst; 0.2560 g CO_2 ; 0.0905 g H_2O ; 0.0326 g Ag.
II. 0.1523 g » 0.2839 g » 0.0963 g » 0.0358 g »
Funnet: I. C = 50.23 %; H = 7.27 %; Ag = 23.40 %.
II. C = 50.85 %; H = 7.08 %; Ag = 23.50 %.

Beräknat för $C_{20}H_{33}O_6Ag$: C = 50.08 %; H = 7.36 %; Ag = 22.51 %

Silversaltets löslighet är ungefär lika i kallt och hett vatten. Det utkristalliserar därför först vid lösningens indunstning och blir därvid mörkgrått. Kristallerna te sig i mikroskopet som små, färglösa, tjocka, rätvinkliga plattor.

Det sålunda omkristalliserade silversaltet gav, oaktat det av fär-gen att döma i någon mån sönderfallit, följande med de beräknade väl överensstämmande värden:

I. 0.2606 g subst; 0.4788 g CO_2 ; 0.1636 g H_2O ; 0.0588 g Ag.
II. 0.2302 g » 0.4225 g » 0.1444 g » 0.0528 g »
Funnet I. C = 50.12 %; H = 7.02 %; Ag = 22.57 %.
II. C = 50.07 %; H = 7.02 %; Ag = 22.95 %.

Kalciumsaltet. Detta salt framställdes sålunda att 2 g av natrium-saltet löstes i 10 ccm. vatten och till denna lösning fogades 1.25 g

kristalliserad kalciumklorid i 20 ccm. vatten. Fällningen avsögs och tvättades med ett par ccm. vatten. Kalciumsaltet är liksom silversaltet och de följande strontium- och bariumsalterna lösligt i såväl kallt som varmt vatten. Det omkristalliserades därför på samma sätt som silversaltet genom lösningens indunstning och erhöles som en vit, av små mjuka kristaller bestående massa. Det innehåller kristallvatten, men förvittrar i luft. Kristallvattenhalten blir nämligen allt mindre ju längre tid saltet förvarats öppet i luft. Torkat efter framställningen på oglacerad fajans under två dygn innehöll det följande mängd vatten:

0.4406 g substans gav 0.0267 g vatten; $H_2O = 6.06$ %
Ber. för $(C_{20}H_{33}O_6)_2Ca + 3 H_2O = 6.48$ %.

Kalciumhalten bestämdes för det vattenfria saltet.

0.5431 g substans; 0.1038 g $CaSO_4$; Ca = 5.61 %.
0.4139 g » 0.0790 g » Ca = 5.61 %.
Beräknat för $(C_{20}H_{33}O_6)_2Ca = 5.13$ %

Strontiumsaltet. 2 g natriumsalt löstes i 10 ccm. vatten och strontiumsaltet utfälldes med 0.8 g kristalliserad strontiumklorid. I övrigt förfors som vid kalciumsaltets framställning.

Strontiumsaltet kristalliserar i rätt stora, vita, nålformiga kristaller. Det är kristallvattenhaltigt. Vid bestämning av vattenhalten erhöles följande värden:

I. 0.5093 g substans; 0.0636 g vatten; $H_2O = 12.48$ %
II. 0.6753 g » 0.0815 g » » = 12.06 %
Beräknat för $(C_{20}H_{33}O_6)_2Sr + 6H_2O = 11.56$ %.

För det kristallvattenfria saltet bestämdes strontium, varvid följande resultat erhöles:

I. 0.4457 g substans; 0.1016 g $SrSO_4$; Sr = 10.87 %
II. 0.5938 g » 0.1377 g » Sr = 10.90 %
Beräknat för $(C_{20}H_{33}O_6)_2Sr = 10.60$ %.

Bariumsaltet. 2 g natriumsalt, löst i 10 ccm. vatten, försattes med en lösning av 1.5 g bariumklorid i 20 ccm. vatten. Fällningen behandlades som kalcium- och strontiumsalterna och erhöles efter omkristallisation som en finkristallin, vit, glänsande massa. Vid bestämning av saltets kristallvattenhalt erhöles följande värden:

I. 0.4092 g substans; 0.0431 g vatten; $H_2O = 10.53$ %
II. 0.3942 g » 0.0405 g » $H_2O = 10.28$ %
Beräknat för $(C_{20}H_{33}O_6)_2Ba + 6 H_2O = 10.97$ %

Följande värden för det vattenfria saltets halt av barium erhöles:

- I. 0.3661 g substans; 0.1002 g BaSO₄; Ba = 16.10 %
 II. 0.3806 g » 0.1055 g » Ba = 16.30 %
 Beräknat för (C₂₀H₃₃O₆)₂Ba = 15.68 %.

Den fria syran C₂₀H₃₄O₆. Den fria tetraoxisyrans utfälldes från en lösning av natriumsaltet med utspädd saltsyra. Syran avfilterades och tvättades grundligt med vatten, samt torkades på fajans. Den utgör ett vitt, fint pulver och är ytterst löslig i de flesta lösningsmedel. Ur dessa utfaller den vid lösningsmedlets avdunstning som en hartsartad, amorf massa. Det är därför ej möjligt att rena den genom kristallisation. Då den emellertid erhållits ur ett välkristalliserande och omsorgsfullt renat salt, torde syran även i denna direkt utfällda form vara ren. Analysen tyder dock på att den till god del förekommer som lakton.

- I. 0.1409 g substans; 0.3458 g CO₂; 0.1145 g H₂O.
 II. 0.1675 g » 0.4060 g » 0.1380 g »
 III. 0.2131 g » 0.5164 g » 0.1760 g »

Funnet: I. C = 66.95 %; H = 9.09 %
 II. C = 66.13 %; H = 9.21 %
 III. C = 66.14 %; H = 9.24 %

Beräknat för C₂₀H₃₄O₆ C = 64.81 %; H = 9.26 %
 » » C₂₀H₃₂O₅ C = 68.13 %; H = 9.17 %

Vid bestämning av syrans specifika vridning erhöles värdet för

$$\{\alpha\}_D = + 19.13.$$

$$c = 3.0804; \alpha_D = + 1.12^\circ \text{ i } 19 \text{ cm rör.}$$

Smältpunkten bestämdes i *Roths* apparat. Syran sintrar redan vid 86° och är fullständigt sammansintrad vid ungefär 100°, samt smälter slutligen vid 162°.

Titring: 0.3890 g syra förbrukade 10.6 ccm. $\frac{n}{10}$ NaOH: Ber. 10.5 ccm.

Svenska Handelshögskolans i Helsingfors Laboratorium.

Kopparsulfatets diffusion.

Undersökning av den s. k. »Stufenfotometerns» användbarhet för analys vid bestämning av färgade lösningars diffusion.

Av

Lars W. Öholm.

Vid undersökning av ofärgade lösningars diffusibilitet enligt den av *Scheffer*¹⁾ ursprungligen införda metoden med uppdelning av den diffunderande pelaren i fyra skikt utgöra refraktometern och vätskeinterferometern två bekväma och säkra analysinstrument för bestämning av substansmängderna efter försökets avbrott. Dessa äro emellertid oanvändbara, så snart lösningarna äro starkare färgade. Då det vid hithörande experiment i de flesta fall gäller att utföra ett mycket stort antal analyser, ofta hundratals, äro de vanliga kvantitativa metoderna med utfällning och vägning och likaså elektrolysen alltför tidsödande och arbetsdryga, i fall ej titring kan förekomma. För analys av färgade lösningar finnas ju olika kolorimetrar, men dessa, i de flesta fall rätt enkla apparater, lämna alltför grova och osäkra resultat. Endast den av *Pulfrich* konstruerade fotometern, den s. k. Stufenfotometern, synes erbjuda större noggrannhet som kolorimetriskt instrument och har avsikten med efterföljande undersökning varit att pröva dess användbarhet vid diffusionsförsök. Som diffunderande substans valdes kopparsulfat. Mätningarna, vilka under vårvintern 1934 utfördes av fil. kand. *Lauri Laitinen*, gällde alltså blåa lösningar och användes för analysen plankuvetter med 30 mm. skiktjägd, varför fotometern ställdes i horisontalt läge.

Innan de egentliga analysförsöken utfördes, gjordes några förberedande experiment med 2.0—, 1.5—, 1.2—, 1.0—, 0.7—, 0.5—, 0.3—, 0.2— och 0.1 ekv. normala kopparsulfatlösningar.

Betecknar I₀ det i ett vätskelager infallande ljusets intensitet och I den intensitet, som ännu förefinnes, sedan ljuset passerat ett S cm tjockt lager, förstås med genomskinligheten D kvoten I/I₀. Denna är naturligtvis för en bestämd våglängd beroende

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 2, 390. 1888.

av skiktets tjocklek. Är D_1 den genomskinlighet, som observerats vid mätning genom ett lager 1 cm i tjocklek, blir transparenzen D_s för ett S cm:s lager

$$D_s = D_1^S \text{ och} \\ \log D_s = S \cdot \log D_1,$$

varav framgår att \log för genomskinlighetsvärdet är prop. med skiktjockleken. Genomskinligheten är ett äkta bråk mindre än 1, varför dess \log är negativ. För att känneteckna en lösnings absorberande egenskaper användes det negativa värdet på \log för genomskinligheten vid 1 cm skiktjocklek. Detta kallas *extinktionskoefficient* och betecknas med k .

$$k = -\log D$$

$$\text{Nu är } -\log D = \log \frac{1}{D} = \log \frac{100}{D} \%$$

i fall genomskinligheten uttryckes i %, vilket är bekvämt vid apparaten i fråga, då tromlarna äro graderade i 100 delar.

En lösnings extinktionskoefficient är alltså

$$k = \frac{1}{S} \log \frac{1}{D_{s1}}$$

För varje avläsning D_s å instrumentet (i %) erhålles värdet på $\log \frac{1}{D_s}$ ur till apparaten hörande tabeller.

Enligt den *Lambert'ska* absorptionslagen är

$$I = I_0 \cdot 10^{-ks}$$

vilken även följer av ovananförda likheter, och enligt *Beer's* lag är extinktionskoefficienten k prop. med koncentrationen

$$k = C \cdot k^1,$$

där C är konc. och k^1 den s. k. molära extinktionskoefficienten. Två lösningars av samma substans extinktionskoefficienter förhålla sig alltså som koncentrationerna

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

varför en lösnings konc. utan vidare kan beräknas ur extinktionskoefficienten.

Värdet på k är beroende av ljusets våglängd. Då vid fotometern i fråga ej användes enfärgat ljus, bör sådant alstras genom

lämpliga ljusfilter. Färgade lösningar utöva i allmänhet rätt olika absorption i olika delar av spektret och då det för kolorimetriska mätningar av koncentrationer är, för ernäendet av största möjliga noggrannhet, nödigt att absorptionen blir stor, måste för i frågavarande kopparsulfatlösningar lämpliga filter väljas. Det visade sig vid olika försök att endast det gula filtret S57 och det röda S61 voro användbara, det förra för mera koncentrerade det senare åter för utspädda lösningar.

Bestämningarna utfördes så att absorptionskärlet, som innehöll lösningen, placerades i apparatens vänstra kammare och i den högra kärlet med lösningsmedlet, destill. vatten. Efter insättning av filtret och under det den vänstra trommelöppningen hölls fullständigt öppen (100 %), gjordes sex avläsningar med den högra. Därefter omplacerades kärlet och, under det den högra trommeln nu var öppen, utfördes åter sex avläsningar med den vänstra. Av alla mätningar togs slutligen medelvärdet. Med fotometern ifråga erhålles direkte lösningens genomskinlighet i förhållande till lösningsmedlets i procent, som avläses direkt från trommeln och ur till apparaten hörande tabeller motsvarande extinktionskoefficienter, såsom redan anfördes. Resultaten av dessa förberedande försök, vilka närmast avsågo utrönandet av lämpliga filter, framställas här endast grafiskt.

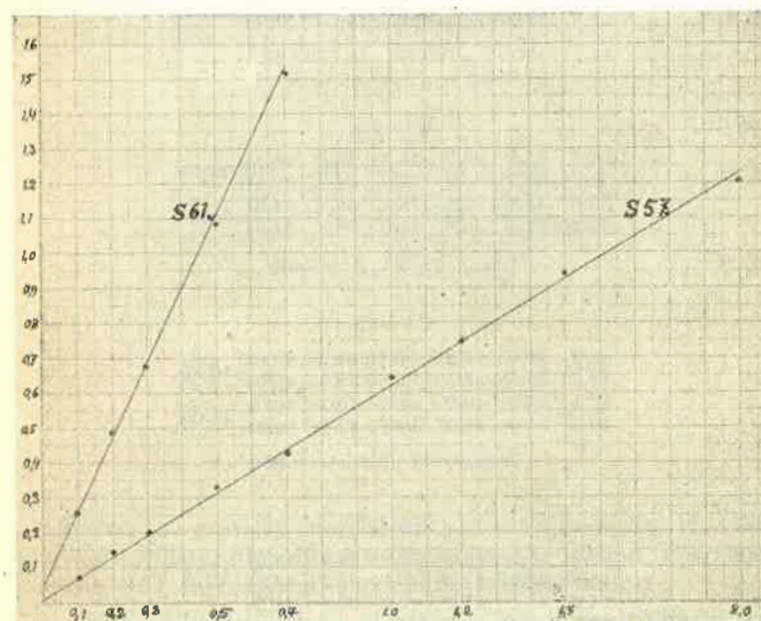


Fig. I.

Av ovanstående fig., där lösningarnas konc. äro insatta som abscissor och motsvarande extinktionskoefficienter som ordinator, framgår att det lineära beroendet dem emellan är tillfredsställande särskilt för filtret S61.

Efter dessa orienterande experiment gjordes noggranna mätningar avsedda för diffusionsförsöken. Det härvid använda kopparsulfatet var *Kahlbaums* »Zur Analyse mit Garantischein.» Genom vägning framställdes först en 1 — n och av denna genom utspädning 0.9—, 0.8—, 0.7—, 0.6—, 0.5—, 0.4—, 0.3—, 0.2—, och 0.1 ekv. normala lösningar. Experimenten utfördes på samma sätt som nyss anförda, men gjordes nu två mätningsserier med en mellantid om ungef. ¼ timme. De anföras här in extenso från och med 0.8—n lösning. Avläsningarna gjordes turvis genom att vrida trommeln från höger till vänster och tvärtom. I efterföljande tabeller anføres först det använda ljusfiltret. C betecknar lösningens konc. (ekv. norm.), D % medelvärdet för de båda mätningsserierna samt slutligen motsvarande extinktionskoefficient k.

Ljusfilter S 57.

C = 0.8.

29.0	27.0	29.0	27.2	29.2	27.2	} 29.68
32.0	31.0	32.5	30.0	31.8	30.2	
29.5	26.3	29.5	28.0	29.0	27.0	} 29.84
32.4	31.2	31.3	31.2	32.0	30.7	

D % = 29.76. k = 0.527.

C = 0.7.

34.8	35.8	35.8	34.4	35.8	35.3	} 34.68
34.3	34.9	35.8	33.0	34.2	32.1	
35.6	34.0	35.6	34.8	36.0	34.3	} 34.78
34.2	34.5	33.9	35.0	33.9	34.6	

D % = 34.73. k = 0.460.

C = 0.6.

42.2	41.6	41.2	40.0	41.2	42.0	} 40.34
41.0	38.5	38.5	39.1	38.6	40.0	
42.1	39.0	40.6	40.6	40.3	40.0	} 40.00
40.0	38.9	39.0	38.8	41.2	39.5	

D % = 40.17. k = 0.396.

C = 0.5.

49.0	48.0	49.0	48.8	49.7	48.9	} 47.53
45.9	45.0	47.0	45.1	47.1	46.8	
48.0	48.1	47.9	47.9	50.8	48.5	} 46.98
45.1	45.2	46.0	45.9	45.0	45.3	

D % 47.25. k = 0.326.

C = 0.4.

56.2	55.3	56.4	55.4	55.0	56.0	} 55.24
54.1	53.1	57.0	56.9	55.0	52.5	
56.0	54.5	56.5	56.0	57.0	53.8	} 54.99
54.0	53.1	55.2	54.5	54.9	54.9	

D % = 55.12 k = 0.259.

Ljusfilter S. 61.

C = 0.5

9.2	8.7	8.6	9.0	7.9	9.0	} 8.38
7.8	7.3	8.1	7.7	8.2	8.0	
9.0	8.3	8.9	8.2	8.2	9.2	} 8.56
8.1	8.8	9.0	7.3	8.8	8.2	

D % = 8.45. k = 1.074.

C = 0.4.

15.0	14.0	13.1	14.9	14.1	13.8	} 13.83
14.0	13.2	13.8	13.0	14.0	13.1	
14.0	13.5	14.0	12.3	15.0	12.0	} 13.46
14.4	12.0	13.9	13.7	14.8	11.9	

D % = 13.65. k = 0.865.

C = 0.3.

21.8	21.2	22.0	21.0	22.7	21.8	} 21.44
21.3	20.8	20.8	21.7	22.0	20.2	
22.8	20.2	22.0	22.8	21.9	21.9	} 21.62
22.2	20.2	21.8	21.0	21.5	20.2	

D % = 21.53. k = 0.667.

C = 0.2.

35.0	34.9	37.0	35.0	35.4	35.0	} 34.70
34.8	32.5	36.8	32.1	35.0	32.9	
35.8	33.9	36.0	34.1	35.0	34.0	} 34.39
34.8	33.0	36.2	32.3	34.7	32.3	

D % 34.54. k = 0.462.

C = 0.1.

55.0	53.0	54.1	53.9	55.7	53.1	} 56.40
59.0	58.0	59.7	57.1	61.0	57.2	
55.3	54.8	56.0	55.0	55.8	54.0	} 56.46
57.3	58.0	58.2	56.0	58.9	58.2	

D % 56.43. k = 0.249.

Resultaten äro grafiskt framställda i efterföljande fig. II, vilken visar det fullständigt lineära förhållandet mellan koncentrationerna och motsvarande extinktionskoefficienter.

De båda räta linjerna gå ej fullt genom origo, utan en liten avvikelse förefinnes. Lösningarna vore ej heller alldeles op-

tiskt tomta utan innehöle ett färre antal små svävande partiklar, vilka dock voro så få, att de ej hade bort utöva något inflytande.

Av fig. II synes vidare att extinktionslinjen för S61 bildar en betydligt större vinkel med X-axeln än den för S57. Då lös-

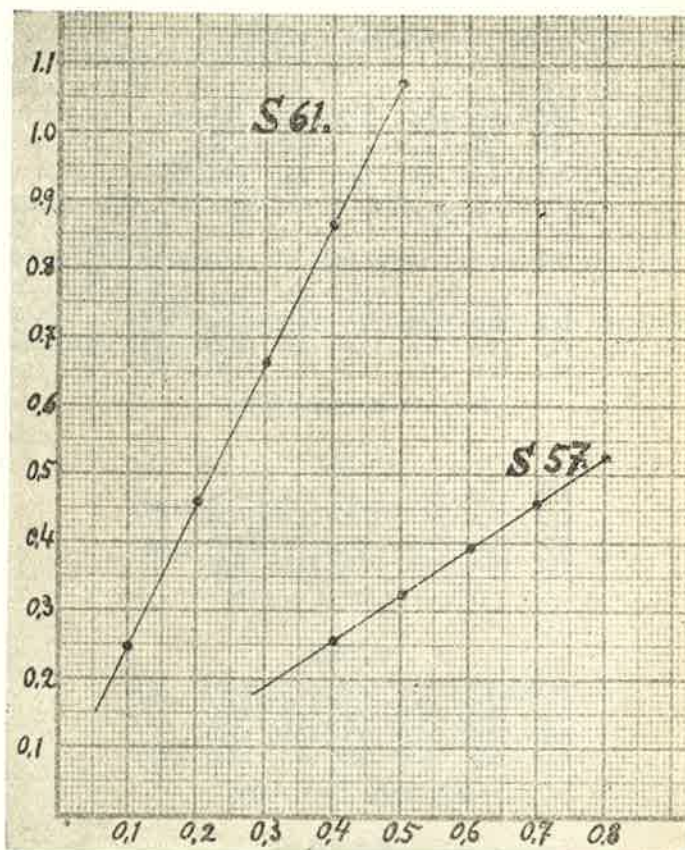


Fig. II.

ningens konc. växer, tilltager extinktionen i förra fallet nästan två gånger så hastigt som i det senare. Detta är viktigt för den fotometriska analysens noggrannhet och S61 bör sålunda lämna betydligt säkrare värden än S57. Vid utspädda lösningar blir det dock mycket svårare att avgöra små förändringar i färgstyrkan än vid mera koncentrerade. Filtret S61 var ock användbart endast för utspädda lösningar, högst 0.4-n. För de mera koncentrerade måste S57 användas.

Det lineära förhållandet framgår även av efterföljande tabell, där de små avvikelserna mellan differenserna för de båda filtra tydligen bero på försöksfel. Tabellen kommer senare till användning vid analys av diffusionsförsöken.

S 57.			S 61.		
C.	k.	Differ.	C.	k.	Differ.
0.4	0.259		0.1	0.249	
0.5	0.326	0.067	0.2	0.462	0.213
0.6	0.396	0.070	0.3	0.667	0.205
0.7	0.460	0.064	0.4	0.865	0.198
0.8	0.527	0.067	0.5	1.074	0.209
Medeltal 0.067			Medeltal 0.206		

Diffusionsförsöken.

De vid experimenten använda apparaterna av den av mig konstruerade typen²⁾ voro nya, varför skikthöjderna måste bestämmas. Dessa uppmättes med katetometer, som möjliggjorde en avläsning med en noggrannhet om 0.001 mm. För påfyllning av lagren användes kvicksilver i st. f. vatten, men för övrigt utfördes mätningarna på vanligt sätt³⁾. I efterföljande tabell anføres först apparatens nummer och därefter höjderna för de olika lagren räknade nedifrån uppåt. I tredje kolumnen finnes medelvärdet på höjden för varje apparat och i den fjärde det för beräkningen av diffusionskoefficienten nödiga $h' = \left(\frac{h}{2}\right)^2$ cm².

n:o		cm.	h	h'
40	I	1.1615	1.1587	0.3356
	II	1.1506		
	III	1.1557		
	IV	1.1670		
41	I	1.1955	1.1822	0.3494
	II	1.1806		
	III	1.1656		
	IV	1.1872		
42	I	0.6942	0.7028	0.1235
	II	0.7085		
	III	0.7091		
	IV	0.6993		
43	I	0.7410	0.7282	0.1326
	II	0.7302		
	III	0.7172		
	IV	0.7245		

²⁾ Z. f. phys. Chem. 50, 309. 1905.

³⁾ Elektrolyters hydrodiffusion. Helsingfors 1902.

n:o		cm.	h	h'
44	I	0.7591	0.7515	0.1412
	II	0.7490		
	III	0.7436		
	IV	0.7543		
45	I	0.7301	0.7172	0.1286
	II	0.7230		
	III	0.7110		
	IV	0.7048		

Diffusionskärnen voro sålunda ej alldeles lyckade men dock praktiskt taget cylindriska. 41 och 43 förefalla att vara något vidare i trakten av det tredje lagret och hos 45 synes höjden något avtaga uppåt dock ej i så hög grad, att kärlet bleve oanvändbart. Vid försöken användes endast de fyra senare, vilka hade lägre höjder, för att diffusionen skulle försiggå inom kortare tid, enär man kunde antaga, vilket även tidigare försök utvisat, att kopparsulfatets diff. koefficient är jämförelsevis låg.

Försöken utfördes under våren 1934 i ett källarrum, där värmegraden under vanliga förhållanden är rätt konstant på ungef. $\pm 0.1^\circ$ när. På grund av den stigande yttre temperaturen och de stora temperaturskillnaderna mellan natt och dag varierade den dock under försökstiden mera än vanligt, vilken omständighet i någon mån troligen inverkat på resultaten.

Då arbetet i främsta rummet avsåg en undersökning av fotometerns användbarhet för bestämning av substanshalten i de olika lagren vid diffusionsförsök med färgade lösningar, lades särskild vikt vid den kolorimetriska analysen. Först bestämdes på tidigare anført sätt efter avtappningen extinktionen för vart och ett av de fyra lagren. Med tillhjälp av anförda tabell och lineär interpolation beräknades sedan salthalten, vilken sålunda kunde kontrolleras, då den påtappade mängden var känd.

Vid större utspädning är kopparsulfatets absorption rätt ringa, lösningarna bli nästan färglösa. På grund härav utfördes diffusionsförsök blott 1— och 1—n lösningar som bottenlager i diffusionskärnen. För att klarställa tillgången vid dessa experiment och de därvid erhållna resultaten anføres i det följande ett försök i detalj. Den påfyllda lösningen var i detta fall 10 cm³ 1.9-n. Apparaten n:o 43 och filtret S57. Diffusionstiden utgjorde nära fyra dygn och sedan, efter avtappning, lösningarna antagit mörkrummets, i vilket fotometern var uppställd, temperatur, utfördes den kolorimetriska analysen av de fyra lagren på sätt som tidigare anförts. Lagren äro i efterföljande tabell betecknade med romerska siffror räknade nedifrån uppåt. I den sjunde kolumnen till höger anföras medeltalen för de båda serierna. D % är det slutliga medel-

värdet, k motsvarande extinktionskoefficient och C den därav med tillhjälp av tabellen å sid. 127 och lineär interpolation beräknade koncentrationen.

I						
43.2	40.0	42.7	40.0	43.0	41.0	} 40.70
39.7	40.0	40.1	39.0	40.0	39.7	
43.0	41.2	43.0	40.5	43.6	40.0	} 40.75
39.8	39.0	40.8	38.7	40.3	39.1	
D % = 40.73. k = 0.390. C = 0.591.						

II						
47.0	44.5	46.7	45.8	46.7	45.1	} 45.14
44.0	43.3	45.0	44.9	44.6	44.1	
47.0	44.6	46.4	45.1	46.0	44.1	} 45.12
45.1	44.1	45.2	43.9	45.1	44.9	
D % = 45.13. k = 0.346. C = 0.529.						

III						
54.3	52.5	55.0	53.0	54.1	53.8	} 52.69
52.1	51.2	53.0	51.0	51.1	51.2	
55.0	52.5	54.0	52.0	53.8	52.8	} 52.51
51.6	51.1	52.1	52.0	52.2	51.0	
D % = 52.60. k = 0.279. C = 0.430.						

IV						
56.3	54.6	56.8	54.3	58.0	54.0	} 55.12
55.0	53.7	55.1	54.8	54.8	54.0	
56.7	55.0	57.2	55.6	56.0	55.0	} 55.22
55.0	53.0	55.4	54.5	56.1	53.1	
D % = 55.17. k = 0.258. C = 0.382.						

$$\Sigma C = 1.932. \quad \text{Differens } 0.032.$$

Vid detta försök blev analysfelet sålunda 1.6 %. I allmänhet voro felet en till par procent. Vidare beteckna: t medeltemperaturen och Δt dess variation under försöket. C konc. från föregående tabell och C¹ under förutsättning, att slutsumman vore 10,000.

X de ur *Kavalkis* tabell genom interpolation beräknade värdena på h'/k.d för motsvarande värden på C¹.

d diffusionstiden i dygn för de olika lagren.

D de ur anförda data beräknade diff. koefficienterna.

p den dessa koefficienter tillmätta graden av sannolikhet.

D · p produkterna av dessa storheter:

D¹ det aritmetiska medeltalet av D-värdena samt

$$\frac{\Sigma D p}{\Sigma p} \text{ det slutliga värdet på diff. koefficienten i } \frac{\text{cm}^2}{\text{dygn}}$$

för försöket i fråga.

Apparat 43.		t = 24.3° Δ t = ± 0.2°.					
	C.	C ^a .	X.	d.	D.	p.	p D.
I	0.591	3062	0.0780	3.958	0.429	154	66.13
II	0.529	2736	0.0786	3.964	0.425	64	27.23
III	0.430	2225	0.0849	3.972	0.393	71	27.91
IV	0.382	1977	0.0754	»	0.443	150	66.40

$$D^1 = 0.423: \frac{\sum pD}{\sum p} = 0.427.$$

På samma sätt utfördes och beräknades alla övriga försök, inalles 10, men anföras i det följande endast slutresultaten, d. v. s. värdena på de erhållna diffusionskoefficienterna vid temperaturen i fråga. Då experimenten med den I-n lösningen utfördes hade värmegraden i källarummet något stigit med ungef. 0.7°, till följd av att den yttre temperaturen med vårens framskridande stigit. D betyder $\frac{\sum Dp}{\sum p}$.

CuSO ₄ 1.9-n.		CuSO ₄ 1.0-n.	
D = 0.430	t = 24.3°	D = 0.484	t = 25.0°
0.450		0.458	
0.427		0.481	
0.450		0.478	
0.432		0.465	
Medeltal 0.438	t = 24.3°	0.473	t = 25.0°

Såsom av ovanstående tal framgår, skilja sig resultaten av de enskilda försöken för både 1.9- och 1-n lösningar betydligt från varandra. De största differenserna från medelvärdet äro 3—4 %. Detta torde dels bero på ovana vid analysmetoden, vilken ju är rätt invecklad och tydligen förutsätter långvarig övning dels även på fel i själva diffusionsförsöken, ty såsom redan anfördes voro temperaturförhållandena ej alldeles gynnsamma och större temperaturvariationer under försökstiden kunna utgöra en farlig felkälla. Det rätt omfattande observationsmaterialet av anförda 10 diffusionsförsök leder dock till slutsatsen att »Stufenfotometern» ägnar sig för analys av färgade lösningar vid diffusionsförsök i de fall, då ingen enklare analysmetod står till buds. Den omständigheten talar ju dock städse emot densamma, att den är rätt individuell. Noggrannheten beror på huru känsligt observatorns öga är för små färgdifferenser, särskilt då lösningarna bli svagt färgade som t. ex. vid mera utspädda kopparsulfatlösningar.

Experimenten utfördes blott vid en enda och jämförelsevis hög temperatur 25°, varför ingen temperaturkoefficient kunde beräknas. Även tidigare utförda diffusionsbestämningar med användandet av CuSO₄-lösningar lämna såsom av det följande framgår inga uppgifter om temperaturens inverkan. Med ungef.

3.8-n ZnSO₄-lösning har *Seitz*⁴⁾ utfört försök vid 17.91° och —0.10°, vilka leda till temperaturkoefficienten α = 0.043. Detta värde förefaller att vara rätt högt. Vid omräkning av magnesium- och kadmiumsulfatens diff.koeff. till 20° har nyligen använts α = 0.027⁵⁾. Där spelade dock temperaturen en mindre roll, ty flera försök voro utförda vid ungef. 20°. I ett tidigare arbete⁶⁾ har framhållits att diffusionstemperaturkoefficienten förefaller att vara en funktion av själva diffusionskoefficienten så att

$$\alpha = A + B \cdot \log D$$

där D är diff. koefficienten samt A och B två konstanter med värdena 0.026 och —0.021. För D-värden 0.3—0.5 bleve α ungef. 0.034. Vid denna beräkning, som gjordes med all reservation, emedan det tillgängliga siffermaterialet var litet, hava även resultaten av försök med oledare medtagits. Omräknas emellertid de nyss anförda medelvärdena för 25° och 24.3° till 20° med α = 0.027 och 0.034 erhålles

$$\begin{aligned} \text{CuSO}_4 \text{ 1.9-n } D_{20} &= 0.392 \text{ resp. } 0.382 \\ \text{» 1-n } \text{ »} &= 0.417 \text{ » } 0.404. \end{aligned}$$

Såsom synes stiger diffusibiliteten med lösningens utspädning.

Kopparsulfatets och detsamma närstående sulfaters diffusionsförhållanden hava tidigare varit föremål för undersökning. Redan 1879 anför *Schuhmeister*⁷⁾ värdet 0.21 som diffusionskoefficient för 1.25-n lösning vid 10°. För ZuSO₄ erhöill han ungef. samma värde 0.20 för motsvarande konc. och temperatur samt för MgSO₄ 0.28. *Wiedeburg*⁸⁾, som mätte konc. på optisk väg med *Königs* spektrofotometer, erhöill värden, vilka omräknade till normaliteter och cm²/dygn bliva följande, där n är lösningens konc. t temperaturen, D_t diffusionskoefficienten vid värmegraden i fråga samt D_{20°} de till 20° omräknade med α = 0.034.

n. ekv.	t°	D _t	D _{20°}
2.4	13.42	0.265	0.323
1.22	13.39	0.294	0.359
1.16	14.28	0.309	0.368
0.44	14.32	0.338	0.402

Även *Thover's*⁹⁾ metod var optisk och hans för CuSO₄-lösningar av olika normalitet vid 17° erhållna värden på diff. koeff. anföras nedan, därjämte omräknade till 20° med α = 0.034.

⁴⁾ Wied. Ann. 64, 759. 1898.

⁵⁾ Finska Kemistsamfundet n:o 2—3, 1934.

⁶⁾ Meddel. fr. K. Vet. Akad. Nobelinstitut 2, n:o 23. 1912.

⁷⁾ Wien. Sitz. Ber. 79 II. 603, 1877.

⁸⁾ Wied. Ann. 41, 625. 1890.

⁹⁾ Compt. rend 134, 594, 1902.

n	D _{17°}	D _{20°}
1.95	0.23	0.253
0.95	0.26	0.286
0.50	0.29	0.320
0.30	0.33	0.363
0.10	0.39	0.430
0.005	0.47	0.518

De av honom för zinksulfatets diff. erhållna koefficienterna äro något högre särskilt vid mera konc. lösningar. Vid 19.5° anföres för 2.95-n lösning 0.33; för 0.55-n 0.36; för 0.05-n 0.47 och för 0.025-n 0.50.

Såväl *Wiedeburgs* som *Thovert's* försök utvisa sålunda en mycket stark stegring av diffusibiliteten hos ifrågavarande sulfater med lösningens utspädning. Därjämte äro *Wiedeburgs* värden på koefficienterna för CuSO₄ betydligt högre än *Thovert's* vid motsvarande koncentration. De överensstämma i huvudsak med de anförda diffusionskoefficienterna för ZnSO₄. Såsom av det föregående framgått hava de här utförda försöken lett till ännu högre talvärden för konc. CuSO₄-lösningar, varför mätningar enligt olika metoder sålunda lämnat från varandra något avvikande värden.

Enligt *Nernst's* diff. teori för elektrolyter bestämmas diffusionshastigheten i en starkt utspädd lösning av dess osmotiska tryck och jonernas rörlighet. Av i fys. kem. hänseende varandra närande elektrolyters ledningsförmåga och inre friktion kan man därför draga vissa slutsatser angående dessa ämnens diffusionskoefficienter. Om vi med varandra jämföra Cu-, Zn-, Mg- och Cd-sulfatlösningarnas elektrolytiska ledningsförmåga enligt *Kohlrausch* och *Grüneisen*¹⁰⁾, finna vi, att de erhållna värdena så litet skilja sig från varandra, att differenserna i många fall kunna bero på försöksfel. Ekv-ledningsförmågan för 18° är hos alla fyra vid normaliteten 0.0001 ungef. 110. Den sjunker sedan kontinuerligt med växande koncentration, så att den för 0.01-n lösningar blir störst för 1/2 MgSO₄ nämligen 76.2 och minst för 1/2 CdSO₄ 70.3. Motsvarande värden för Zn- och CuSO₄ äro 72.75 och 71.72. Men för 2- och 3 normala lösningar bliva ifrågavarande tal för Cu-, Zn- och MgSO₄ åter praktiskt taget desamma nämligen i förra fallet 20.1; 20.1 och 21.4 samt i det senare 16.0; 15.6 och 16.1. Jonrörligheterna¹¹⁾ äro vid 18° och oändlig utspädning 1/2 SO₄ = 68, 1/2 Zn = 46, 1/2 Cu = 46, 1/2 Mg = 45 och 1/2 Cd = 46. Dessa sulfater äro sålunda i vattenlösningar vid samma värmegrad och motsvarande koncentrationer praktiskt taget lika dissocierade.

¹⁰⁾ Phys. Chem. Tabellen II, 1080. 1923.

¹¹⁾ L. C. sid 1104—05.

Ifrågavarande saltlösningars inre friktion har undersökts av *Wagner*¹²⁾. Nedan anförda tal äro relativa d. v. s. vattnets viskositet har vid temperaturen i fråga 25° satts = 1.

	1-n	1/2-n	1/4-n	1/8-n	1/8-n ber.
CuSO ₄	1.3580	1.1603	1.0802	1.0384	1.039
ZnSO ₄	1.3671	1.1726	1.0824	1.0358	1.040
MgSO ₄	1.3673	1.1639	1.0784	1.0320	1.039
CdSO ₄	1.3476	1.1574	1.0780	1.0335	1.038

Av tabellen framgår att dessa saltlösningar vid motsvarande konc. och värmegrad utvisa också ungef. samma inre friktion, ty förefintliga differenser kunna åtminstone delvis bero på försöksfel. η -värdena för Cu- och CdSO₄ äro visserligen något lägre för 1-n och 1/2-n lösningar men vid 1/4-n har kopparsulfatets inre friktion överskridit värdena för Mg- och CdSO₄ och de för 1/8-n ber. värdena äro i det stora hela lika. Denna överensstämmelse i avseende å ledningsförmåga, dissociation och inre friktion tyder på, att även deras diffusionskoefficienter böra överensstämma. Att detta är fallet har nyss påvisats för Mg- och CdSO₄.¹³⁾ Större differenser kunna visserligen uppträda till följd av värmestöringar, i fall den påtappade lösningen, som utgör bottenlagret, är starkt koncentrerad. Men detta kan ej mera betraktas som ren diffusionsföreteelse. Vad kopparsulfatet vidkommer är utspädningsvärmets positivt men rätt lågt i jämförelse med t. ex. zink- och magnesiumsulfatlösningars. Enligt *Thomsen* är värmeutvecklingen vid utspädningen av en lösning innehållande 2 gr. ekv. CuSO₄ lösta i 60 mol. vatten till 100 mol. endast 41— och till 200 mol. 116 cal. Vid den långsamt skeende diff. bör detta ej verka störande i någon avsevärd grad, vilket även framgår av alla hittills utförda försök, ty i inget fall har en stegrad diff. påvisats vid konc. lösningar. Tvärtom visa *Wiedeburgs* och *Thovert's* mätningar, att diffusionskoefficienterna för konc. CuSO₄-lösningar äro låga men stiga rätt starkt med utspädningen. Detta gäller även för ZuSO₄, där utspädningsvärmets dock är större. Vid utspädning av 1 mol. ZuSO₄ + 20 mol. H₂O till m mol. H₂O blir för m = 50 den utvecklade värmemängden 318 cal. för m = 100 367 — och för m = 200 385 cal.

Det anfördes redan att resultaten av skilda experimentatorers försök med användandet av olika metoder ej väl överensstämma. En alldeles exakt jämförelse är emellertid utesluten, då experimenten ej utförts vid samma värmegrad och då temperaturkoefficienten är så osäker. I avseende å den verkliga storleken föreligger sålunda osäkerhet. Men alla försök visa att

¹²⁾ Z. f. phys. Chem. 5, 31. 1890.

¹³⁾ L. c. not. 5.

diffusibiliteten stiger med utspädningen och är minst hos konc. lösningar. Att detta gäller även för magnesium- och kadmium-sulfaten har nyligen påvisats¹⁴⁾. Endast *Davies*¹⁵⁾ har velat göra gällande, att sistnämnda saltlösningars diffusibilitet i huvudsak växer med stigande koncentration och när maximi-värden för mättade lösningar, varjämte de bägge sulfatens koefficienter enligt hans mätningar i avseende å storlek betydligt skilja sig från varandra.

Då ifrågavarande fyra sulfat på nyssanförda grunder borde utvisa ungef. samma diffusionsförhållanden, gjordes, för att kontrollera detta och för att samtidigt få kontroll på de med användandet av »Stufenfotometern» som analysinstrument erhållna värdena för kopparsulfatets diffusionskoefficienter, ytterligare några experiment med 2- och 1-normala såväl koppar- som zinksulfatlösningar. Dessa utfördes av stud. *T. Koski* vid 20°. Därjämte gjorde jag själv några försök med ½-normala lösningar vid ungef. 22°. Härvid användes andra diffusionskärl och refraktometer som analysinstrument. Resultaten blevo följande, där de vid 22°—22.5° funna värdena för ½-normala lösningar äro med $\alpha = 0.027$ omräknade till 20°.

CuSO ₄ .		ZnSO ₄ .	
2 -n	D _{20°} = 0.383	2 -n	D _{20°} = 0.380
1 »	» = 0.424	1 »	» = 0.417
0.5 »	» = 0.443	0.5 »	» = 0.440

Vi finna sålunda att de vid dessa försök erhållna diffusionskoefficienterna för kopparsulfat överensstämma med dem å sid. 131 anförda. För den 1-n lösningen framträdde visserligen nu ett något högre värde, men någon väsentlig skillnad föreligger ej. Likaså överensstämma värdena på zinksulfatets diff. koeff. med dem för kopparsulfat. Beaktas därjämte de för kadmium- och magnesiumsulfaten tidigare bestämda diffusionskoefficienterna¹⁴⁾, finna vi att nämnda fyra sulfat utvisa samma diffusibilitet och äro deras diffusionskoefficienter vid 20° av följande storleksordning: för 2-n lösningar 0.38, för 1-n 0.42 och för 0.5-n 0.44. Detta kvalitativt. I fall tillfälle gives skall senare en noggrannare undersökning utföras över såväl koncentrationens som temperaturens inflytande.

Deutsches Referat.

Der Verf. teilt die Resultate einer Untersuchung über die Diffusion des Kupfersulfates mit, wobei als Analysen-Instrument

¹⁴⁾ L. c. not. 5.

¹⁵⁾ Phil. Mag. 7. XLII. 1933.

das *Zeiss'sche* »Stufenphotometer» benutzt wurde. Gleichzeitig zeigt er, auf Grund dieser und einer früheren Untersuchung¹⁶⁾, dass die vier Sulfate nämlich Cu-, Zn-, Cd- und Mg- ungef. dieselbe Diffusibilität besitzen. Die Diffusionskoeffizienten sind bei 20° abgerundet folgende: Für 2-n Lösungen 0.38-, für 1-n 0.42-, und für 0.5-n 0.44 $\frac{\text{cm}^2}{24 \text{ st.}}$.

Phys. Chem. Laboratorium d. Universität, Helsingfors.

¹⁶⁾ Finska Kemistsamfundets Meddel. N:o 2—3. 1934.

lakttagelser under en studieresa.

Meddelande vid Finska Kemistsamfundet möte den 8 november 1934.

Av

Joh. Aschan.

Sedan jag läst i Kgl. Mynt- och Justeringsverkets årsberättelser att i svenska Kontrollverket årligen utföras omkring 60,000 platina-, guld- och silverprov, medan jag själv genom drivning i muffelugn utfört högst 5000 prov i året, beslöt jag företaga en studieresa senaste sommar till Stockholm för att studera Kontrollverkets provningsmetoder samt de nyaste framstegen å materialprovningens område.

Med största beredvillighet erhöll jag å Kontrollverket de önskade upplysningarna. Medan hos oss proveringar utföras av 1 tjänsteman under tre dagar i veckan, probra i Stockholm 4 tjänstemän jämte biträden alla dagar.

Vid provningen av silverprovspån insätts 24—32 små erlenmeyerflaskor i ett galler, provspånen invägas hastigt och hållas i flaskorna, salpetersyra tillsättes, varpå gallret jämte underlagsplattan sättes på en het järnplatta. Sedan provspånen löst sig, tillsättes en viss volym av Volhards rodanammoniumlösning i varje flaska, varigenom man konstaterar, huruvida provspånen innehålla en bestämd minimihalt av silver. Härigenom kan en van person utföra hundratals silverprov om dagen.

För silverbestämningar användas i Stockholm s. k. s t r y k p r o v i stor utsträckning. När t. ex. från utlandet importeras silverarbeten, uttagas ur lådan ett tiotal arbeten, med vilka gnidas streck mot en probersten. Bredvid dessa strykas med probnålar med kända halter jämväl streck på stenen. Medelst en i en frätande vätska doppad glasstav drages ett streck tvärs över de strukna strecken. Ett nytt dylikt förfaringsätt jämte därtill hörande vätskas sammansättning har uppfunnits av 2 tjänstemän vid Kontrollverket i Wien, vilka sålt begagnanderätten av dessa till svenska Kontrollverket, som förbundet sig att hemlighålla metoden samt lösningarnas sammansättning. Medelst detta förfaringsätt kan en uppövad person utföra vid behov flere hundra prov om dagen, av vilka varje räknas som ett prov vid utarbetandet av statistiken. Ifall

något streck synes vara mörkare än probnålens, utföras hastigt ett kontrollprov medelst Volhards metod. Vid probering av silvret för mynttillverkningen användas den gamla noggranna Gay-Lussac-metoden, varvid silverhalten titreras med klornatriumlösning. Den hos oss använda silverbestämningsmetoden att driva provet med bly i muffelugn användes sällan i Stockholms Kontrollverk.

Strykprov med guldarbeten utföras i Stockholm som kontrollprov i stor utsträckning. Dessa gnidas först mot stenen och sedan motsvarande probnålar. Emedan arbeten med balten 585 ej stämplas i ej heller importeras till Sverige, behöva hlott probnålarna 760, 840 och 980 användas. Som probervätskor användas salpetersyra av olika styrka. Ifall något streck förefaller att vara för svagt, invägas av motsvarande föremål ett prov, som drives, skedas i salpetersyra och väges. Genom att utföra dessa strykprov kunna dagligen hundratals guldprov göras av en van probere.

Kontrollstämpling av platina-arbeten infördes i Sverige för ungefär 10 år sedan. Årligen kontrollstämplas där 1—4 kg platinasmycken. Emedan platina-analyser äro svåra att utföra och taga lång tid, har Kontrollverket i Stockholm för c:a 12,000 mark inköpt en strykmotod, som blivit uppfunnen av de nämnda 2 tjänstemännen vid Kontrollverket i Wien, och har det tillika förbundet sig att ej meddela sammansättningen av de frätande vätskor, som användas vid strykprovet. Den lägsta platinahalten för kontrollstämplingen är 950 tusendelar. Vid provets utförande gnidas de arbeten, som skola provas samt motsvarande probnålar mot en probersten, varpå tvärsteck dragas med de olika vätskorna. Medelst detta förfaringsätt erhållas tillfredsställande resultat. Om platinaplansers halter skola undersökas på kemisk väg, kosta dylika prov 12 kronor, medan provning av platina i bitar betinga sig en provningsavgift av 6 kronor. Guld- och silverprov kosta 3 kronor (hos oss: 6 och 3 mark). För probering av från utlandet importerade arbeten uppbäras en skild avgift (hos oss: avgiftsfri).

Kontrollverket är inrymt i en stor, nyligen enkom uppförd lokal med ljusa och bekväma arbetssalar. I dragskåpen äro uppställda 2 med lysgas uppladdade stora mufflar. Inom Kontrollverket befinner sig en skild tullavdelning, där en tjänsteman tullbehandlar de från utlandet importerade arbetena av ädelmetallerna.

Tidigare skedades varje guldprov i var sin glaskolv. Emellertid gå betydligt mindre mängder salpetersyra åt, om man insätter guldrullarna i krokarna av en s.k. »kvast», bestående av en tjock tråd av fint guld eller platina och vid denna äro fästade krokar av nämnda metaller. Sålunda kunna ända till 15 guldprov fästas vid vår kvast, som insättes i ett lämpligt

dekanterglas, varigenom mycket salpetersyra kunde inbesparas under krigstiden.

I Stockholms Kontrollverk har man börjat att ersätta platinan med redskap av rostfritt stål. Sålunda äro de tidigare omnämnda gallren för erlenmeyerflaskorna jämte deras underlagsplattor, muffeltängerna och dessas skyddsplåtar tillverkade av svenskt rostfritt stål. Utom i de s.k. »kvastarna» av platina- och finguldtrådar skedas guldproven i ställ bestående av en platta av rostfritt stål, på vilken spiralformigt fastnitats 15—25 spiraler av rostfri ståltråd, i vilka guldprovsvullarna insättas. I förbigående må nämnas, att i Stockholm finnas åtminstone 2 butiker för försäljning enbart av förnödenheter av rostfritt stål.

Å Kontrollverket finnes en kamrer, som sköter guldsmedernas och kontrollörernas kortsystem, samt 2 renskriverskor, vilka bl. a. införa resultaten i provningsjournaler. En person emottager prov och arbetena, som skola stämplas, uppbär avgifterna samt utger åter proven och arbetena, när de blivit utförda resp. godkända. Stämplingen handhaves av 3 kvinnliga biträden. På landsorten kontrollstämpla å c:a 122 orter omkring 430 guldsmeder, vilkas avgifter och provspån insändas varje månad (hos oss: 50 orter och 150 guldsmeder.)

De 3 senaste dagarna av min vistelse i Stockholm besökte jag Statens Provninganstalt, å vilken jag följde med avprovningen av metaller, samt utförandet av metallanalyser och metallografiska arbeten.

Finlands kemister använda alltid vid behov
MEDICAS mediciner och stödja
därigenom inhemskt arbete.

Närpreparat: *Närsocker för barn, Maltextrakt, Maltol, Vitamaltol* (ett nytt kakaohaltigt närmedel för blandning med mjölk).

Sömnmedel och sedativa: *Allytal* tabl., *Valural* (bromvalerylkarbamid) tabl., *Diamon* tabl. (smärtstillande), *Adural* (bromdietylacetylkarbamid) tabl., *Acid. diallylbarbituric.* tabl. m. fl.

Maskmedel: *Aspidol* tabl.

Laxantia: *Laxol* tabl., *Laxativ. vegetabil.* tabl., *Cascara sagrada* tabl., *Paraffin liquid.*, *Isatinol* (acetylphenolisatin) tabl. m. m.

Medel vid digestionsrubbingar: *Magnesium peroxyd*, (25%) tabl., *Analsupposit.* *Hemoroidal* m. m.

Jodpreparat: *Collojod*, *Jodtheocalcium* tabl.

Antipyretica och Antirheumatica: *Acetylsalicylsyre* tabl., *Phenylcinchoninsyre* tabl., *Chinin* tabl., *Salifenin* tabl., *Migrän* tabl., *Capsicum linim.*, *Rheumatin* och *Smärtstillande vadd.*

Expectorantic: *Beatol*, *Timjansaft*, *Thymocol*, *Acid. benz. comp.* tabl., *Bröstkakor*, *Salmiakpastiller* m. m.

Järnpreparat: *Tinct. ferri arom.*, *Pentamid*, *Ferr. reduct.* tabl. m. fl.

Organpreparat: *Extr. hepat.* (leverextrakt), *Ventra* (torkad och prep. svinmage), *Ovarial*, tabl. (torkade och prep. ovarier), *Thyreoidea* tabl. (torkade sköldkörtlar) m. m.

Se alltid efter Medicas namn på etiketten!

O. Y. MEDICA A. B.

HELSINGFORS.

Kemikalier för industrin



BANG & CO AKTIEBOLAG

Telefoner: 22 531, 26 322, 32 523 & 36 011.