

FINSKA SUOMEN
KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN
MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll s. 27. — Kemiska Sällskapet i Åbo protokoll s. 30. — Från de skandinaviska kemistsamfundens verksamhetsfält s. 34. — *Öholm, Lars W.*: Undersökning av några ammoniumsalters diffusion med beaktande av därmed sammanhängande omständigheter s. 35. — *Aschan, Johannes*: Något om de senaste sommar vid Risskär upptagna järnföremålen s. 55.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 27. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 30. — Skandinavian kemistiseurojen toiminta-aloilta s. 34. — *Öholm, Lars W.*: Tutkimus muutamien ammoniumsuolojen diffusiosta ottaen huomioon sen yhteydessä olevia seikkoja s. 35. — *Aschan, Johannes*: Lyhyt tiedoitus viime kesänä Risskärin luona meren pohjasta nostetuista rautaesineistä s. 55.

PYREX

LABORATORIEGLAS



NÅGRA PYREX-DATA:

- Termisk utvidningskoefficient: 0.0000032
- Specifik värme: 0.20
- Elasticitets modul: 6230 kg/mm²
- Ljustransmission: högre än bästa spegelglas.

PYREX-Laboratorieglass användes av erfarna kemister över hela världen, emedan det är betydligt bättre och starkare än vanligt glas. Genom att förse ett laboratorium enbart med PYREX-glas, undviks bräckage, förluster och omkostnader. Om Ni icke ännu använt PYREX-glas, beställ till prov.

Katalog sändes på begäran.

Generalagent för Finland:

M. HAVULINNA

Helsingfors - Skepparebrinken 2 A

Tel. 37 754 - Dipl. ing. J. G. Wasz

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XLIV årg.

1935 N:o 2

XLIV vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll s. 27. — Kemiska Sällskapet i Åbo protokoll s. 30. — Från de skandinaviska kemistsamfundens verksamhetsfält s. 34. — *Öholm, Lars W.*: Undersökning av några ammoniumsalters diffusion med beaktande av därmed sammanhängande omständigheter s. 35. — *Aschan, Johannes*: Något om de senaste sommar vid Risskär upptagna järnföremålen s. 55.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 27. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 30. — Skandinavian kemistiseurojen toiminta-aloilta s. 34. — *Öholm, Lars W.*: Tutkimus muutamien ammoniumsuolojen diffusiosta ottaen huomioon sen yhteydessä olevia seikkoja s. 35. — *Aschan, Johannes*: Lyhyt tiedoitus viime kesänä Risskärin luona meren pohjasta nostetuista rautaesineistä s. 55.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

11. X. 1935.

§ 1. Ordföranden erinrade om att tre av samfundets medlemmar avlidit, nämligen apotekare *Berndt Forsblom*, bergsrådet *Aleks. Lampén* och direktör *Gustav Leonard Matérn Lindervald*, och egnade de bortgångna några minnesord. De avlidnas minne hedrades genom uppstigning.

§ 2. Med styrelsens förord och på förslag av professor *Öholm* och undertecknad *Enkvist* invaldes som ny medlem i samfundet magister *Charley Gustafsson*.

§ 3. Professori *Artturi I. Virtanen* esitelmöi *Biokemiallisessa Tutkimuslaitoksessa suoritetusta työstä*.

Laitoksen ison talon alempiin kerroksiin on sijoitettu Vainvienti-
osuusliike Valion ja ylempiin Kemiantutkimussäätiön laboratorio.

Laitoksessa suoritetaan sekä meijeriteknilisiä tutkimuksia että työskennellään yleisluonteisempien, maallemme taloudellisesti suurmerkityksellisten biokemiallisten probleemien ratkaisemiseksi.

Ensimmäisenä näistä problemeista mainitsi esitelmöitsijä maatalouden typpikysymyksen. Päämääräksi työskentelylle tällä alalla on asetettu omavarainen typpitalous maataloudessa. Maanviljelijän on tultava toimeen käyttämättä ostettuja typpilannoitteita ja typpipitoisia väkirehuja. Tutkimustyö jakautuu pyrkimykseen aikaansaada tarpeellisen runsaita ja typpirikkaita rehusatoja sekä tehokkaitten rehunsäilytysmenettelyjen keksimiseen jotta talviruokintakin varten olisi käytettävänä sekä valkuaisainepitoisuudeltaan että väkevyydeltään täysiarvoista tuotantorehua.

Typpilannoitusta koskeva ensimmäinen peruskysymys on ratkaistavissa palkokasveja viljelemällä. Näitten kasvien juurissa on nystyröitä, joissa typpibakteerit muodostavat suuria määriä typpipitoisia aineita sitoen tyypeä suoraan ilmasta.

Biokemiallisessa Tutkimuslaitoksessa suoritettut kokeet ovat osoittaneet, että kvartsihiekassa viljeltyt palkokasvit, esim. puna-apilan, kasvavat paremmin ympättyinä, ilman typpilannoitteita, kuin nitraattilannoitteilla. Tämä johtuu siitä että kasvit voivat paremmin käyttää hyödykseen orgaanisesti sidottua kuin epäorgaanisten suolojen tyypeä.

Juurinystyräbakteerien laatu vaikuttaa hyvinkin paljon palkokasvien kasvuun. Tämä on laboratoriossa todettu kokeilla joissa palkokasveja on ympätty eri bakteeriroduilla. Tällöin on pantu pinnaltaan sterilisoituja palkokasviensiemeniä itämään steriliin agarin ja kasvaneen taimen juuret on sitten ympätty bakteerin puhdasviljelyksellä sellaisissa olosuhteissa että vieraat bakteerit tarkalleen suletaan pois.

Typpipitoisten aineitten diffusiota juurinystyröistä ympäröivään maahan on erikoisesti tutkittu koeviljelemällä palkokasveja kvartsihiekassa. Osoittautui, että alkujaan typpivapaa hiekka kokeen aikana rikastui typeen nähden siinä määrin, että se lopuksi sisälsi enemmän tyypeä kuin itse kasvi. Tämä johtuu siitä, että kasvi nuorena ei pysty käyttämään kaikkea juurinystyröissä sidottua tyypeä, niin että ylimäärä diffundoi nystyröistä ulos maahan.

Juurinystyröitten typpiyhdistysten laatu on pääasiassa selvitetty. Kyseessä on vapaita aminohappoja. Noin puolet tyypeä on sidottu asparagiinihapon muodossa, loput diaminohappoina, todennäköisesti etupäässä lysiniä. Asparagiinihappoa voidaan syntetisoida entsyymien avulla liittämällä ammoniakkaa fumaarihappoon. Typpibakteerien elintoiminnassa muodostuu asparagiinihappoa, nähtävästi samalla tavalla. Tällöin hajoaa ensin hiilihydraatti niin että syntyy m. m. vetyä ja fumaarihappoa. Vety pelkistää ilman tyypeä ammoniakiksi ja tämä sitoutuu sitten fumaarihappoon. Tämän teorian kanssa pitää hyvin yhtä se seikka, että palkokasvit kasvavat paremmin asparagiinihappoliuksissa kuin muitten typpellisten aineitten liuksissa.

Typpibakteerit elävät täydellisessä symbioosissa palkokasvin kanssa eivätkä voi sitoa ilman tyypeä kasvin juurinystyröiden ulkopuolella. Bakteerit saavat todennäköisesti kasvista jotain erikoislaatuista sokerilajia, jota ne pystyvät tehokkaasti hajottamaan ja jonka luonnetta ei toistaiseksi vielä tunneta. Tavallisia tunnettuja sokerilajeja typpibakteerit käyttävät hyvin hitaasti. Typen sitoumiseen juurinystyröissä tarvitaan hyvin suuria määriä ylimääräistä hiilihydraattia. Tätä ylimääräistä hiilihydraattia palkokasvi hankkii itselleen tavallista voimakkaammalla assimilatiolla. On todettu että palkokasvit assimiloivat lehtien pintayksikköä kohti noin kaksi kertaa enemmän kuin muut kasvit.

Sekaviljelyskokeissa kauralla ja hernekasveilla on havaittu että jos kauran suhde hernekasviin ylittää 2 : 1 huononee herneen kasvu ja typpipitoisuus. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että kauran valtava juuristo kuluttaa happea niin paljon että herneen juuristo joutuu happipuutteeseen. Lupaavia kokeita on käynnissä asian parantamiseksi kyntämällä olkia maahan.

Erittäin tärkeä on perunan ja palkokasvien sekaviljelys. Tällainen viljelystapa soveltuu erikoisesti pienviljelijöille, joille se mahdollistuttaa useamman lehmän pitämisen. Pienviljelijäluokan koko elintaso on tällä tavalla ratkaisevasti parannettavissa.

Professori Virtanen kosketteli vielä useita muita biokemiallisia problemeja joitten alalla on työskennelty Biokemiallisessa Tutkimuslaitoksessa. Vitamiinitutkimuksissa on todettu että vitamiinit toimivat reaktion edistäjinä myös kasveissa. Kiteisen C-vitamiinin lisäksi voi parantaa satoa kymmenillä prosentteilla. — Erilaisten käymisprosessien selvittämiseen on käytetty paljon työtä. Hiivasta on voitu eristää ainetta, todennäköisesti β -indolyletikkahappoa, joka voimakkaasti kiihdyttää kasvien kasvunopeutta. — Syitä bakteeritiöitten elinvoiman säilymiseen korkeammassakin lämpötiloissa on tutkittu ja tällöin on havaittu että itiöt sisältävät aivan samoja valkuaisaineita kuin bakteeritkin, mutta että entsyymit itiöissä ovat erikoisella tavalla inaktivoituja. Eliön lämpökuolema ei siis johdu niin paljon valkuaisaineitten saostumisesta kuin entsyymien tuhoutumisesta.

Vielä on Biokemiallisessa Tutkimuslaitoksessa tutkittu m. m. kasvien sokeri-ainenvaihtoa, rasvasynteesiä, rasvoja hajoitavia entsyymejä (lipaaseja) ja niiden muuttumista toisiinsa, tuberkuloosikysymyksiä, talviunen fysiologiaa sekä erittäin tärkeitä meijeriteknilisiä kysymyksiä.

Lopuksi kosketteli esitelmöitsijä tunnettua A. I. V. rehunsäilytysmenettelyä, joka kuuluu maatalouden omavaraisen typpitalouden perusedellytyksiin. Professori Virtanen mainitsi, että useat tutkijat ennen häntä, ensimmäiset jo viime vuosisadalla Italiassa, ovat kokeilleet rehunsäilytyksellä käyttämällä suolahappoa, mutta huonolla menestyksellä. Tärkein A. I. V.-menettelyn keksimisessä ei sellaisenaan ole ajatus käyttää suolahappoa, vaan rehussa sitä säilytettäessä

tapahtuvien ilmiöitten teoreettinen selvittely, sekä siihen nojautuvan menettelyn järjestelmällinen laatiminen, joka tekee mahdolliseksi sen käytön erilaisissa olosuhteissa ja eri reholajeja varten.

Ordföranden tackade föredragshällaren.

§ 4. Efter föredraget följde ett mycket lärorikt besök å Biokemiska Forskningsanstaltens olika avdelningar alltifrån växthusen i översta våningen till det prydliga försöksmejeriet nere i Valios laboratorium.

§ 5. Ingeniör *Johannes Aschan* avgav ett meddelande rubricerat: »Något om de senaste sommar vid Risskär upptagna järnföremålen». Meddelandet är publicerat i samfundets tidskrift.

Kemiska Sällskapet i Åbo. — Turun Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

6. II. 1935.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo ordinarie möte onsdagen den 6 febr. 1935. Närvarande voro 10 medlemmar och 5 stud. vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordföranden prof. Hausen.

§ 1. Ordföranden meddelade att Sällskapets årsmöte på grund av förekommande omständigheter icke kunnat ske under december månad som stadgarna föreskriva, varför de på årsmötet ankommande ärendena skulle behandlas vid detta möte.

§ 2. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.

§ 3. Professor *Walter Qvist* höll ett föredrag om *isopropylgruppens direkta ersättande med halogen i benzolhomologer*.

Föredragshällaren redogjorde för de olika kärnsubstituerade halogenderivat, som fås vid inverkan av klor eller brom på p-cymol och på kumol samt uppehöll sig särskilt vid de föreningar, vid vilkas bildning en avspjälkning av isopropylgruppen och ett inträde av halogen på nämnda grupps tidigare plats äger rum. För att förklara reaktionsmekanismen vid sistnämnda reaktion hade föredragaren som arbetshypotes tänkt sig, att substitutionen här, som i så många andra fall, skulle inledas med en addition, vilken dock ej skulle efterföljas av en normal halogenväteavspjälkning, utan i stället av en avspjälkning av isopropylgruppen jänte en väteatom. Vore detta antagande riktigt, så kunde man vänta sig, att då isopropylgruppen avspjälkes, tvänne halogensubstituenterna samtidigt inträda i benzolringen.Utförda försök tyckas bekräfta, att detta åtminstone i endel fall in-

träffat, varvid det ville synas, som om de två samtidigt inträdande halogenatomerna i första rummet skulle söka sig i para-läge och därnäst i orto-läge till varandra.

Föredragaren redogjorde till sist för några försök att isolera de substanser, som bildats av den avspjälkta isopropylgruppen. Vid inverkan av ett överskott klor på p-cymol hade härvid erhållits en blandning av olika klorföreningar, vari bl. a. påvisats en fast pentaklorpropan, sannolikt 1,1,1,2,3-pentaklorpropan och en flytande hexaklorpropan.

§ 4. Doktor *Gunnar Pehrman* gjorde ett meddelande angående *inverkan av Clericis lösning på gips*.

Föredragshällaren hade vid elevarbeten observerat, att vid bestämning av gipsens spec. vikt med Clericis lösning genomgående erhållits för höga värden. Härvid voro de erhållna värdena högre ju längre tid gipsen varit i beröring med lösningen ifråga; efter c. ett dygn kunde i stället för det teoretiska värdet 2,297 erhållas värden, vilka lågo mellan 3 och 4; samtidigt iakttoogs, att ett aggregat av små kristaller, vilka vid närmare undersökning visade sig bestå av thalliumsulfat, avsatt sig på gipsytan. Denna företeelse berodde enligt föredragaren därpå, att på grund av den höga thalliumkoncentrationen i Clericis lösning produkten av thallojonernas koncentration och de från gipsen härrörande sulfatjonernas koncentration kommer att överstiga thallosulfatets löslighetsprodukt, varför fällning uppstår. Kvantitativa beräkningar ur tillgängliga löslighetsdata hade även givit bekräftelse åt denna uppfattning.

§ 5. Professor *Walter Qvist* redogjorde för det diskussionsmöte, som hållits i Stockholm den 11—12 jan. 1935 mellan professorer från de nordiska tekniska högskolorna och Chalmers tekniska instituts kemiska avdelningar samt från kemisk-tekniska fakulteten vid Åbo Akademi. Diskussionen hade främst rört sig kring frågan om önskvärdheten av en linjeavdelning i den kemisk-tekniska utbildningen, frågan om lämpligaste anordningen vis-a-vis undervisningen i kemisk teknologi samt frågan om den kemiska teknologiens avgränsning mot de mekaniskt betonade ämnena, framförallt apparatläran.

§ 6. Upplästes årsberättelsen för år 1934.

§ 7. Förrättades val av ny styrelse och utsågs härvid till ordförande prof. *Aspelund* till v. ordf. prof. *Buch* till sekreterare och kassör ing. *Ringbom* samt till medlemmar utan funktion i styrelsen prof. *Klingstedt* och magister *Hofman*. Till revisorer utsågos dr *Pehrman* och ing. *Söderblom* samt till revisorssuppleant ing. *Lindén*. Medlemsavgiften för år 1935 fastställdes till fmk 20: —.

§ 8. Föredrogs revisionsberättelsen för år 1934 och beviljades décharge åt den avgående styrelsen.

Möte. — Kokous.

29. III. 1935.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo ordinarie möte fredagen den 29. 3. 1935. Närvarande voro 13 medlemmar och 5 stud. vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordf. prof. Aspelund.

- § 1. Protokollet för föregående möte upplästes och justerades.
- § 2. Till ny ordinarie medlem i Sällskapet valdes ing. *Algot Salo* på förslag av prof. Aspelund och ing. Ringbom.
- § 3. Prof. *F. W. Klingstedt* höll ett föredrag om *reaktionsmekanismen i kunskapskritisk belysning*. Föredragshållaren klarlade först de vetenskapliga metodernas karaktär och visade, att man i stort sett kan skilja mellan 3 olika vetenskapliga plan, beroende av om det rör sig om det experimentella arbetet, om fenomenens beskrivning eller om fenomenens förklaring. Särskilt betonades härvid, att vetenskapsmannen ofta tror sig röra sig i det tredje planet, ehuru han i själva verket rör sig blott i det andra. Efter att i förbigående med exempel från fysiken och kemien hava förtydligt ovanstående indelning, övergick föredragaren till behandlingen av de olika faktorer, vilka äro nödvändiga för klargörandet av olika kemiska reaktioners förlopp. Härvid framhölls särskilt svårigheten att erhålla bindande bevis för olika hypoteser angående själva reaktionsmekanismen; försök i den vägen äro i många fall baserade på falska analogier. Uppställandet av ett allmängiltigt schema för de organiska reaktionernas mekanism är i de flesta fall till följd av strukturformlernas ofullkomlighet icke berättigat. Dock förefinnes ibland möjlighet att på fysikalisk väg vinna klarhet ifråga om reaktionsförloppet.

Med ett flertal exempel från den organiska kemien förtydligade föredragshållaren ovanrefererade kritik.

I anledning av föredraget yttrade sig dr Ekwall, proff. Qvist och Aspelund samt ing. Kuusinen. Sällskapets tack till föredragaren framfördes av ordf.

Möte. — Kokous.

8. V. 1935.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo ordinarie möte onsdagen den 8 maj 1935. Närvarande voro 9 medlemmar samt 12 stud. vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordf. prof. Aspelund.

- § 1. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.
- § 2. Prof. *H. Aspelund* höll ett föredrag om *sexuallhormoner*. Först redogjordes för sambandet mellan hypofysens gonadotropa hormon och de egentliga könsspecifika sexualhormonerna. Samtliga sistnämnda hormoner äro kemiskt besläktade och kunna härledas

från sterinerna och gallsyrorna. Föredragshållaren gav en närmare redogörelse för de olika hormonernas förekomst, isolering och bestämning samt uppehöll sig slutligen vid de nyaste forskningarna på området, genom vilka syntesen av progesteron, d. v. s. corpus-luteum-hormonet, och androsteron, d. v. s. testikelhormonet, lyckats, och sålunda konstitutionen av nämnda ytterst svårtillgängliga hormoner blivit klarlagd.

I anledning av föredraget yttrade sig prof. Buch, som även framförde Sällskapets tack till föredragaren.

§ 3. Ing. *E. Rajalin* höll ett föredrag om *agrikulturkemiska arbetsuppgifter och metoder*. Härvid gavs en överblick av den agrikulturkemiska kontrollens utveckling i Finland, varvid särskilt genom exempel åskådliggjordes de missförhållanden, vilka voro rådande före importvarorna voro underkastade någon som helst kontroll. Vidare redogjordes för de undersökningar, vilka i allmänhet utföras vid våra handelskemiska laboratorier, samt för de arbetsmetoder, vilka härvid komma till användning.

I anledning av föredraget yttrade sig prof. Qvist. Sällskapets tack till föredragshållaren framfördes av ordf.

Möte. — Kokous.

4. X. 1935.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo ordinarie möte fredagen den 4 okt. 1935. Närvarande voro 7 medlemmar och 2 stud. vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordf. prof. Aspelund.

§ 1. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.

§ 2. Ing. *Nils Lindén* höll ett föredrag om *giftfri stadsgas*.

Genom odorering kan gasläckage visserligen göras snabbare märkbart, men för att upphäva förgiftningsrisken bör kolmonoxidhalten i gasen minskas till 1 %. Letalitetsgränsen kommer då i händelse av läckage att förskjutas till ett område, där kvävningssymptom på grund av syrebrist först inträder. För att nedbringa kolmonoxidhalten i gasen har försökts med fysikaliska, kemiska och biologiska metoder.

De bästa resultaten hava nåtts med katalytiska metoder. Den oxidativa katalysen omsätter kolmonoxiden med vattenånga över lämplig katalysator till koldioxid och väte. En anläggning av detta slag drives sedan ett par år i Hameln med en tillverkning av 10,000 m³ gas per dygn med 1 % kolmonoxid. Den reduktiva katalysen reducerar kolmonoxid med väte till metan. En kombination av dessa två katalysmetoder möjliggör dessutom att ur gaser med lågt eller högt värmevärde framställa en normerad d. v. s. en för konsumenternas apparater lämplig gas.

I anledning av föredraget uttalade sig prof. Qvist. Ordf. tackade föredragaren.

Från de skandinaviska kemistsamfundens verksamhetsfält.

Kemisk Forening.

16—18. IX. 1935. Under dessa dagar höll professor *K. Bonhoeffer* från Leipzig följande föredrag: den 16 sept.: Atomarer Wasserstoff; den 17 sept.: Para- und Ortho-Wasserstoff; den 18 sept.: Schwerer Wasserstoff und schweres Wasser. Fysisk Forenings medlemmar voro inbjudna att åhöra dessa föredrag.

29. X. 1935. Mag. scient. *Niels Berg* höll ett översiktsföredrag: Om höjmolekylære Stoffe. Härefter hölls föreningens årsmöte.

Svenska Kemistsamfundet.

25. IV. 1935. Docent *M. G. Stålfelt* höll ett föredrag över ämnet: Ett kapitel ur växternas kolsyreassimilation.

29. IV. 1935. Samfundets *analytiska sektion* sammanträdde under viceordföranden, docent *Th. Sundbergs* ordförandeskap. Styrelseberättelsen för verksamhetsåret 22 mars 1934—29 april 1935 godkändes. Av denna framgår bl. a. att sektionens medlemsantal är c:a 70. Vid förrättat val fick styrelsen, efter det prof. *L. Ramberg* förklarar sig på grund av bristande tid icke önska komma i åtanke, följande sammansättning: ordförande: docent *Th. Sundberg*, vice-ordförande: docent *E. Norlin*, sekreterare: dr. *H. Lundin* samt övriga ledamöter: prof. *L. Ramberg* och dr. *C. von Schéele* med dr. *B. Groth*, dr. *H. Huss* och dr. *G. Nannes* som suppleanter.

Sekreteraren redogjorde för de vid arbetet beträffande prövning av *Kjeldahls* metod för bestämning av kväve erhållna resultaten. Sektionen gav styrelsen bl. a. i uppdrag att fortsätta arbetet på prövning resp. standardisering av viktigare analysmetoder.

3. VI. 1935. Samfundet besökte *Apotekarnas Mineralvattenfabriks A.-B.*, där mötesförhandlingarna, omfattande diverse löpande ärenden, höllos.

26. IX. 1935. Dr. *Harry Wilstaedt* höll ett föredrag över ämnet: Über chromatographische Analyse und Ihre Anwendung.

Undersökning av några ammoniumsalters diffusion med beaktande av därmed sammanhängande omständigheter.

Av

Lars W. Öholm.

Fastän vid undersökningarna av elektrolyters diffusion isynnerhet lösningar av salter med envärda kationer kommit till användning, hava tillsvidare inga försök utförts med ammoniumföreningar. Då dessa i fysikaliskt-kemiskt hänseende i övrigt äro väl kända, syntes skäl föreligga att även utröna deras diffusionsförhållanden och valdes härför klorid nitrat och sulfat. De tre salten voro från *Kahlbaum* och kemiskt rena. Såsom av det följande framgår utsträcktes experimenten med varje substans över ett betydande koncentrationsområde från nära mätade lösningar som bottenlager i diffusionskärlen till 0.1-ekv. normala, varigenom en uppfattning om koncentrationens inverkan på diffusionshastigheten kunde erhållas.

Diffusionsförsöken med ammoniumsaltlösningarna utfördes samtidigt i tre rum med konstant temperatur. Rummen, av vilka två äro fullständigt isolerade med insulitplattor, äro försedda med elektrisk uppvärmning, termoregulatorer och ventilatorer för omröring av luften. Temperaturen i det ena rummet hölls vid 20°, i det andra vid lägre värmegrad omkring 12°, i någon mån beroende av den yttre temperaturen. Det tredje rummet är ett källarrum, vars lägsta värmegrad bestämmas av det invid liggande pannrummets. Under försökstiden januari-februari 1935 var temperaturen där över 20° (23°—25°). Variationerna i alla tre rummen utgjorde högst $\pm 0.1^\circ$ under ett dygn. Härigenom kunde en viss uppfattning om temperaturens inverkan på diffusionskoefficientens storlek erhållas.

Apparaterna, inalles 14, voro av samma typ som dem jag använt vid tidigare försök. En del av dem voro tillverkade av *E. Hanslin* härstädes, de flesta och bäst lyckade utförda hos *Rudolph Grave* i Stockholm. Vid beräkningen av värdet på diffusionskoefficienten ur likheten $k = \frac{(h/2)^2}{x \cdot d}$ spelar ju bestämningen av skikthöjden eller totala höjden hos den i diffusions-

tillstånd varande vätskepelaren en viktig roll. Sedan till laboratoriet anskaffats en egen katetometer lades nu särskild vikt vid dessa höjdmätningar, vilka för varje apparat utfördes upprepade gånger. Katetometern var från *Fuess* i Steglitz och kunde med densamma en hundraedels millimeter med tämligen stor säkerhet uppskattas. Skikthöjderna bestämdes med såväl kvicksilver som med vatten. För kontroll av kärlets cylindrisitet och även för mätning av höjden i övrigt är kvicksilver synnerligen lämpligt och har här även tidigare begagnats för detta ändamål¹⁾. Men för bestämning av apparatkonstanten $(h/2)^2$ använde jag vid detta tillfälle vatten. Då kvicksilvret utrinns från pipetten, tömmas den fullständigt. Men vattnet fuktat glaset, varför en del kvarstannar och höjden utfaller något lägre. Enär försöken gällde vattenlösningar, måste en höjdbestämning med vatten anses riktigare och uppmättes därvid avståndet mellan gränssytorna vatten—kvicksilver och vatten—luft upprepade gånger och av dessa mätningar, vilka skilde sig från varandra endast om några hundraedels millimeter, togs medelvärden. Genom att dividera detta med åtta och höja kvoten i kvadrat erhöles följande värden på $(h/2)^2$ för de använda apparaterna, vilka äro betecknade dels med vanliga dels med romerska siffror. För kontroll av kärlets cylindrisitet hade mätningar tidigare utförts med kvicksilver.

Apparat	I.	II.	III.	IV.	V.
$(h/2)^2$	0.104717;	0.10007;	0.101761;	0.101124;	0.100489.
Apparat	VI.	X.	XI.	XII.	XIII.
$(h/2)^2$	0.102280;	0.170074;	0.178080;	0.176316;	0.178337.
Apparat	42.	43.	44.	45.	
$(h/2)^2$	0.119578;	0.143944;	0.137085;	0.127592.	

Kärlet med de lägre höjderna användes för experimenten vid den lägre värmegraden.

Innan jag övergår till en redogörelse för själva diffusionsförsöken med ammoniumsaltarna och de ur dem erhållna resultaten, skola först en del omständigheter beröras, vilka stå i nära samband med diff.-företeelsen och av vilka den i hög grad beror.

Lösningarnas inre friktion.

Vad ammoniumsaltens inre friktion i vattenlösning vidkommer har *Kanitz*²⁾ undersökt kloridens, nitratets och sulfatets viskositet vid 25° för koncentrationsintervallen 2— till 1/8-

¹⁾ *A. Siren*. Bidrag till kännedomen om oledares diffusion i org. lösningsmedel. Akad. avh. Helsingfors 1934.

²⁾ *Z. f. phys. Chem.* 22, 336. 1897.

ekv. norm. lösningar. Resultaten av hans försök utvisa, att den relativa inre friktionen ($\eta \text{H}_2\text{O}_{25^\circ} = 1$) växer med lösningens utspädning hos kloriden och nitratet men avtager hos sulfatet. Dessa förhålla sig sålunda som motsvarande kaliumsaltlösningar, utom att friktionstalen äro något högre. Enär vid diffusionsförsöken emellertid användes mera koncentrerade lösningar som bottenlager än 2-n, utfördes ett antal friktionsbestämningar vid 20° utan att härvid eftersträva någon speciell noggrannhet med ungef. samma saltkoncentrationer och några mellanliggande, som de vilka användes vid påtappningen av diffusionskärnen. Försöken utfördes i termostat med de vanliga *Ostwald'ska* U-rören. För bestämning av lösningarnas sp. vikt användes en med sidorör och inslipad termometer försedd pyknometer rymmande 25 cm³. Resultaten blevo följande: s är sp. vikten och η den relativa inre friktionen ($\eta \text{H}_2\text{O}_{20^\circ} = 1$) samt n lösningens normalitet.

NH_4Cl	n.		4.	3.	2.5.	2.	1.5.	1.	0.5.	0.1.	
	s.		1.0590	1.046	1.039	1.0312	1.0244	1.0160	1.0084	1.0016	
	η .		0.9854	0.9790	0.9763	0.9736	0.9798	0.9850	0.9906	1.000	
NH_4NO_3	n.	7.	6.	5.	4.	3.	2.	1.	0.5.	0.1.	
	s.	1.2091	1.1821	1.1536	1.1234	1.0944	1.0637	1.0295	1.0165	1.0032	
	η .	1.194	1.109	1.032	0.985	0.955	0.9378	0.9518	0.9706	0.9877	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	n.		6.	4.		2.		1.	0.5.	0.25.	0.1.
	s.		1.194	1.137		1.072		1.037	1.0196	1.0099	1.004
	η .		1.992	1.531		1.222		1.113	1.057	1.031	1.009

Fastän, såsom redan anfördes, vid dessa mätningar ingen speciell precision eftersträvades, framgår det dock av ovanstående tabell, att den inre friktionen hos ammoniumsulfat-lösningarna stiger med växande koncentration. Men den avtager till en början hos både klorid- och nitrat-lösningarna, antager sålunda värden under 1, tills den når ett minimivärde för vardera saltet vid ungef. 2-n lösningar. Därefter börjar den stiga och överskrider talet 1 vid 5-n lösning hos nitratet. Vad de tre salten jämförda med varandra vidkomma, lämna sulfatlösningarna de största friktionskoefficienterna. För motsvarande koncentrationer äro de lägst för nitratet, vid vilket även det mest utpräglade minimet uppträder. Också av *K. Schneiders*³⁾ undersökning, som vis å vis NH_4Cl utsträckts ända till 4-n lösning, framgår att den 2-n har en lägre inre friktionskoefficient än den 1- och 4-normala.

Under de sista åren har viss uppmärksamhet egnats åt undersökningar av de starka elektrolyternas viskositet, sedan

³⁾ *Diss.* Rostock 1910.

Jones och Dole⁴⁾ 1929 för beräkning föreslog den empiriska formeln

$$\eta = 1 + A\sqrt{c} + Bc$$

där η är den spec. viskositeten hos saltlösningen i fråga, c dess konc. i mol. per liter samt A och B två konstanter. Denna formel har vidare utvecklats av t. ex. Falkenhagen, Dole och Vernon⁵⁾ och gäller i huvudsak för utspädda lösningar.

Tidigare och även senare försök med koncentrerade lösningar hava bragt i dagen många intressanta fakta. Såsom redan anfördes utvisa ammoniumklorid- och -nitratlösningar s. k. negativ inre friktion, d. v. s. en som är lägre än lösningsmedlets, vattnets. En sådan är emellertid rätt sällsynt. Den förefinnes endast hos lösningar av några Cs- Rb- K- och NH_4 -salter. Alla övriga elektrolyter stegra vid lösning i vatten dess viskositet. Såsom av tidigare anförda försök framgår avtager viskositeten vid ökning av salthalten till ett minimivärde inom ett visst koncentrationsområde för att sedan stiga och vid hög saltkoncentration antaga t. o. m. positiva värden. Detta abnormala förhållande hos sagda elektrolytlösningar har man försökt förklara genom olika antaganden. Jones och Veazay⁶⁾ samt Getman⁷⁾ framhålla att viskositetssänkningen måste bero på kationerna, enär anionerna och de odissocierade molekylerna städse stegra friktionen och då kalium, rubidium och cesium hava de största atomvolymerna resp. 45, 56 och 71, hänföra de den negativa inre friktionen till denna omständighet. Rabinovich⁸⁾, som redogör för de olika faktorer, vilka kunna inverka på viskositeten, kommer till den slutsats, att den s. k. negativa ej skulle bero på några andra omständigheter än att ifrågavarande lösta substans' kationer depolymerisera lösningsmedlets molekyler.

Det synes som om Rabinovich skulle fästa alltför ringa avseende vid hydrationsgraden, vilken av förf. ofta framhållits som orsak till bl. an. den negativa friktionen och till de märkliga förändringar av diffusionshastigheten, som inträda vid t. ex. kalium- och litiumkloridernas diffusion i vattenlösningar innehållande organiska substanser⁹⁾. Helt nyligen hava Ishikawa och Baba¹⁰⁾, av vilka den förre i flera arbeten behandlat lösningars viskositet särskilt ur teoretisk synpunkt, framhållit, att man kan antaga förekomsten av negativ inre friktion,

⁴⁾ Am. Chem. Soc. 51, 2950. 1929.

⁵⁾ Phil. Mag. 14, 537. 1932.

⁶⁾ Am. Chem. J. 37, 405. 1907.

⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 30, 721. 1908.

⁸⁾ J. Am. Chem. Soc. 44, 954. 1922.

⁹⁾ Finsk. Vet. Soc. Översikt LV. A. n:o 5. pag. 1—99. 1912—13.

¹⁰⁾ Bull. Chem. Soc. Japan. 10 n:o 4, 153. 1935.

ifall inom ifrågavarande koncentrations-område ingen hydrattation eger rum. En svag hydrattation kan medföra negativ viskositet vid låga koncentrationer, vilken dock kan övergå i positiv vid höga. Är hydrattationen slutligen betydande, blir viskositeten betydande även vid låga koncentrationer. Enligt förf:s mening torde detta vara i huvudsak riktigt. Emellertid förefaller det som om Ishikawa, av de exempel han anför, skulle fästa avseende endast vid molekylernas hydrattbildning och förneka betydelsen av jonernas hydrattation, som enligt min mening spelar den avgörande rollen. Olika joners, jongrupper och molekylers solvatationsgrader äro dock tillsvidare ytterst osäkra, och den av Rabinovich anförda tabellen¹¹⁾ ger endast ett kvalitativt begrepp därom. Remy¹²⁾ anför följande värden under förutsättning att vätejonens hydrattationstal vore 1.

Cs.	Rb.	K.	NH_4 .	Li.
3.8	4	4.1	4.4	12.6

vilka tal utvisa låg hydrattationsgrad hos de fyra först anförda jonerna.

Den negativa inre friktionen hos här ifrågavarande saltlösningar kompliceras ytterligare därigenom att den tilltager med stigande temperatur, sålunda tvärtemot vad förhållandet är hos övriga elektrolyter. Detta framgår t. ex. vad NH_4Cl vidkommer av några här utförda försök vid 20°—30°.

	20°	25°	30°
2-n NH_4Cl η	0.9747	0.9904	1.0053

Inre friktionen ökas sålunda så att den vid 30° redan överstiger lösningsmedlets, vattnets.

Ammoniumsalternas elektrolytiska ledningsförmåga, dissociationsgrad och aktivitetskoefficienter.

Bestämningarna av ledningsförmågan utvisa att ammoniumsalterna enligt den klassiska dissociationsteorin äro starkt spjälkta i joner redan i koncentrerade lösningar. Beaktas närmast kloriden, nitratet och sulfatet utvisa Kohlrausch' mätningar utförda vid 18°, att ledningsförmågan hos en 5-n NH_4Cl -lösning är 80.7 och att den kontinuerligt stiger med utspädningen till 129.2 för konc. 0.0001-n. Sättes $\Delta \infty 18^\circ = 129.5 (64.0 + 65.5)$, är sålunda enligt sagda teori redan den 5-n lösningens dissociationsgrad över 62 %, den normala är till 74 % spjälkt i joner o. s. v. såsom följande tal utvisa, där n är normaliteten och α diss.graden i %.

¹¹⁾ l. c. sid. 956.

¹²⁾ Trans. Far. Soc. 23, 385. 1927.

n = 5 3 1 0.1 0.01 0.001
 α = 62 68 74 85 94 98

Även NH_4NO_3 förhåller sig på samma sätt. Enligt *W. Foster*¹³⁾ stiger dess elektrolytiska ledningsförmåga från värdet 88.8 för 1-n lösning vid 18° till 126.1 för normaliteten 0.0001. Det av honom vid denna utspädning erhållna värdet överstiger något summan 64 + 61.7 = 125.7. Sättes $\Delta \infty 18^\circ = 126$, erhållas följande diss. grader i %.

n = 1 0.5 0.1 0.01 0.001
 α = 70 75 84.5 93.5 98.7

Såväl nitraten som kloriden äro sålunda ungef. lika starkt dissocierade.

Ammoniumsulfatets ekvivalentledningsförmåga har undersökts av *Kohlrausch*¹⁴⁾ vid 15° och av *Klein*¹⁴⁾ vid 18° men endast för mera koncentrerade lösningar. Vardera mätningen har lett till ungef. samma resultat. Sättes $\Delta \infty 18^\circ = 132.3$, erhållas följande α-värden enligt *Kleins* bestämningar av Δ .

n = 3 2.5 2 1.5 1 0.5
 α = 41 42.7 45 47 52 57

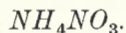
Sulfaten är sålunda betydligt mindre spjälkt i fria joner än de två föregående salten.

Vad aktiviteten vidkommer hava följande stökiometriska aktivitetskoefficienter beräknats för ammoniumklorid och -nitrat¹⁵⁾, av vilka en del här anföras.

m är lösningens mol. konc.



m. 0.005 0.02 0.05 0.1 0.5 1 2 4 5 6 8
 γ . 0.924 0.862 0.808 0.763 0.644 0.598 0.562 0.575 0.580



γ . 0.925 0.860 0.799 0.743 0.587 0.506 0.426 0.335 0.307 0.28 0.25

Värdet 0.580 för ammoniumklorid gäller för konc. m = 4,58.

Av anförda tal gällande för 25° framgår att aktivitetskoefficienterna för vardera saltet äro i det stora hela desamma för utspädda lösningar ända till 0.05-n. Men därefter avtager den starkare hos nitraten och sjunker hela tiden med stigande kon-

¹³⁾ Phys. Rev. 8, 257. 1899.

¹⁴⁾ Phys. Chem. Tab. II 1072.

¹⁵⁾ » » » Erg. Bd II, 1125.

centration, så att den mest konc. NH_4NO_3 -lösningen har ett γ-värde, som utgör endast 0.25. Hos kloriden är förändringen ej så utpräglad och ett minimum uppträder vid konc. 2-mol. varefter den svagt stiger.

De använda lösningarnas utspädningsvärme och härav förorsakade störingar.

Av de störingar, vilka på ett synnerligen ofördelaktigt sätt inverka på den fria diffusionen och kunna leda till alldeles falska resultat, intaga temperaturförändringarna främsta rummet. I jämförelse med dem göra sig små tillfälliga mekaniska ingrepp mindre gällande. Det är därför av stor vikt att temperaturen under hela diffusionstiden förblir konstant i det rum, där försöken utföras. Men om också detta är fallet, kan under diffusionsförloppet temperaturjämvikten i själva den diffunderande vätskan störas, i fall den under företeelsen pågående utspädningen av lösningen åtföljes av utveckling eller absorption av värme, så att temperaturen på en eller annan punkt stiger eller sjunker. Att redan de minsta temperaturvariationer åtföljas av konvektionsströmmar framgår av *Wilkes* och *Strathmeyers* diffusionsundersökningar, där beräkningen av koefficienten var baserad på den småningom skeende förändringen av sp.-vikten i den i diffusionstillstånd varande 1 m. höga vätskepelaren¹⁶⁾. De observerade att redan en ringa värmestrålning hade en stark effekt på simmarena, satte dem i rörelse genom eljes osynliga konvektionsströmmar. Temperaturändringens störande inverkan framgår ännu tydligare av *Gerlachs*¹⁷⁾ undersökning, som för diffusionsmätningar även använde *Wilke-Strathmeyers* förfaringssätt. För att bestämma flottörernas sp. vikt undersökte han deras förhållande i en vätska, vars temperatur förändrades. Han erhöll simmarens sp. vikt genom att utröna vätskans sp.vikt vid den värmegrad, då simmarens varken sjönk eller steg utan förblev i jämviktssläge i vätskan. Det visade sig att en temperaturförändring om någon hundraedels grad var tillräcklig för att simmaren skulle komma i rörelse. Redan omärkbara temperaturförändringar kunna sålunda, särskilt om de uppträda lokalt, åstadkomma konvektionsströmmar i en i diffusionstillstånd varande vätskepelare. Dessa omständigheter hava i allmänhet ej tillräckligt beaktats vid diffusionsförsök.

Vad här ifrågasvarande ammoniumsaltlösningar vidkomma hava såväl kloriden som nitraten och sulfaten ej blott negativt lösningsvärme utan även utspädningen är endoterm. Enligt

¹⁶⁾ Zeitschr. f. Phys. 40, 309. 1926.

¹⁷⁾ Ann. d. Phys (5). 10, 437. 1931.

Thomsen¹⁸⁾ är lösningsvärmets för 1 gr. mol. NH_4Cl i 200 mol. H_2O = — 3880 kal, för nitraten = — 6320 — samt för sulfaten i 400 mol H_2O = — 2370 kal. Vid lösning av sulfaten uppstår sålunda den minsta värmeeffekten. Även utspädningsvärmets är störst för nitraten ungef. 20 ggr. kloridens, som är minst, vilket framgår av följande sammanställning, där k betecknar antalet mol. vatten i utgångslösningen samt $n + m$ vattenmängden efter utspädningen.

2 NH_4Cl	n = 20	n + m = 50	— 174 kal.
»	»	» = 100	— 242 »
»	»	» = 200	— 258 »
»	»	» = 400	— 258 »
2 NH_4NO_3	n = 5	n + m = 40	— 3572 »
»	»	» = 100	— 4584 »
»	»	» = 200	— 5018 »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	n = 10	n + m = 50	— 253 »
»	»	» = 100	— 632 »
»	»	» = 200	— 750 »

Då diffusionsförsök utfördes över ett stort koncentrationsområde från nära mättade till 0.1 normala lösningar som bottenlager i diffusionskärnen, ligger det nära till hands att antaga, att diffusionsförloppet skall vara underkastat störningar, särskilt då bottenlagret utgöres av en mycket koncentrerad lösning, som kommer i direkt beröring med lösningsmedlet. En sådan störings-effekt på diffusionsförloppet måste naturligtvis framträda starkast, ifall diffusionen avbrytes efter en jämförelsevis kort tid, (några timmar), innan en viss utjämning hunnit inträda. För att vinna klarhet härom utfördes några försök med koncentrerade ammoniumnitrat- (7-n.) och ammoniumklorid-lösningar (4-n) vid olika värmegrader och under så kort tid, att blott ungef. 1/50 av hela substansmängden nått det översta lagret. För att få fram koncentrationens inverkan, gjordes samtidigt kort-tids försök även med mera utspädd ($\frac{1}{2}$ n) NH_4Cl -lösning och för jämförelse användes såväl den 4- som den $\frac{1}{2}$ -n-kloridlösningen vid normal-tids försök d. v. s. tiden valdes så, att mera än 1/10 av substansmängden fanns i det översta lagret vid försökets avbrott.

Ammoniumklorid-lösningarna titrerades efter försöket med silvernitrat och -nitratlösningarna analyserades med refraktometer. Av åtskilliga experiment anföras i det följande några som exempel på diffusionsförloppet under antydda förhållanden.

Enär för NH_4NO_3 mätningar av refractionens beroende av saltkoncentrationen över ett så stort koncentrationsområde

¹⁸⁾ Therm. chem. Untersuchungen.

som nu ifrågasatta ej föreligga, gjordes en serie sådana bestämningar vid mörkrummets temperatur ungef. 20.5°. I efterföljande tabell anföras som exempel differenserna mellan ifrågasatt nitratlösning och vattnets brytningsexponenter ($n - n_0$). c betecknar koncentrationen i normalitet.

c	$n - n_0$
0.7	708
1.4	1358
2.1	1998
2.8	2630
3.5	3263
4.2	3880
4.9	4458
5.6	5054
6.3	5632
7.0	6189

Med användandet av konc. som abscissor och motsvarande ($n - n_0$)-värden som ordinator konstruerades å millimeterpapper brytningskurvan i stor skala (600 × 450 mm.). Ur denna erhöles genom grafisk interpolation de tal, som i nedanförda försök angiva koncentrationerna i de skilda lagren (c). Härvid beteckna:

$n - n_0$ och c detsamma som i föregående tabell förutom att c är normaliteten × 10³.

c' talen i föregående kolumn omräknade under förutsättning att slutsumman vore 10,000.

x de ur Kawalkis tabell¹⁹⁾ genom interpolation erhållna värdena på $\frac{h'^2}{k \cdot d}$ för motsvarande c'-värden.

d diffusionstiden i dygn samt

k de ur $\frac{h'^2}{k \cdot d}$ beräknade diff. koef. för de skilda lagren.

D är medeltalet av k-värdena.

Ytterligare anföras den använda apparatens nummer lösningens koncentration samt temperaturen.

Apparat 45. 7-n NH_4NO_3 . t = 24.5°.					
$n - n_0$	c	c'	x	d	k
3909	4235	6042	0.4857	0.201	1.307
2017	2124	3030	0.5406	0.203	1.162
568	565	806	0.4682	0.205	1.329
93	85	121	0.4481	»	1.389
7009					

D = 1.297

¹⁹⁾ Wied. Ann. 52, 185. 1894.

Jämte detta försök utfördes med samma lösning ytterligare två, det ena vid 11.8° och det andra vid 20.1°. Ur dem erhöles följande k-värden.

$k_{20.1^\circ}$	$k_{11.8^\circ}$
1.233	0.984
1.086	0.897
1.250	0.949
1.331	1.044
$D = 1.222$	$D = 0.968$

Om man beaktar huru koefficientvärdena för de skilda lagren i allmänhet utfalla vid den av mig använda metoden, finner man vid dessa försök en väsentlig avvikelse i synnerhet vis a vis det andra lagret. I allmänhet lämnar detta det största k-värdet stundom i så hög grad avvikande från de övriga, att detsamma vid beräkningen av medelvärdet måste uteslutas. Ovananförda försök resultera i ovanligt låga värden för det andra lagret och med undantag av experimentet vid 11.8° är även k-värdet för det första lagret lägre än för det tredje. I allmänhet förhåller det sig tvärtom. Att det fjärde lagret även under normala förhållanden ger ett högre k-värde än första och tredje är en känd omständighet, som dels beror därpå att lösningen här är mycket utspädd, inre friktionen i allmänhet låg, diffusionen försiggår i huvudsak i det rena lösningsmedlet och vid avtappningen sköljes apparaten av detta lager, varför substansmängden härigenom blir något för stor, vilken sistänförda omständighet särskilt måste framträda vid kort diffusionstid. Den ringa diffusibilitet, som vid dessa försök emellertid uppträdde i det andra lagret, måste väl tillskrivas störningar förorsakade av avkylningen vid utspädningen, som ej blott i dessa speciella fall visserligen stegrar fluiditeten men minskar såväl dissociation som aktivitetskoefficient, vilken sistnämnda ju för koncentrerade NH_4NO_3 -lösningar är mycket låg (sid. 40). Därtill komma av avkylningen förorsakade konvektionsströmmar, vilka här tydligen äro mycket invecklade. Först i tredje och i fjärde lagret inträder en något så när normal diffusion dock, naturligtvis vad koefficienternas storlek vidkommer, i viss mån påverkad av vad som passerat i de nedre lagren.

Det är vanskligt att ur så starkt varierande k-värden beräkna medeltalet och temperaturkoefficienten. Gör man emellertid detta, så erhålles ur D-värdena för 24.5° och 11.8°

$$1.297 = 0.968 (1 + \alpha \cdot 12.7)$$

$$\alpha = 0.026 - 27,$$

vilket α -värde ju är en antaglig temperaturkoefficient, möjligen något för stort.

Resultaten av liknande korttids-försök med 4- och 0.5-normala ammoniumklorid-lösningar föreligga i efterföljande tabeller, där beteckningarna äro desamma som vid nitrattet, förutom att c nu anger det antal cm^3 $AgNO_3$ -lösning, som åtgått till analys av de skilda lagren. Nitratlösningens koncentration var i varje fall $\frac{1}{4}$ av kloridens.

Apparat 44. 4-n NH_4Cl . $t = 11.8^\circ$.

c	c'	x	d	k
22.04	5438	0.3455	0.320	1.236
13.18	3252	—	0.323	—
4.45	1098	0.3484	0.325	1.210
0.86	212	0.3618	—	1.165
$D = 1.204$				

Apparat X. 4-n NH_4Cl . $t = 21.2$.

c	c'	x	d	k
23.10	5672	0.3936	0.280	1.538
13.09	3214	0.3360	0.282	(1.789)
3.92	962	0.3991	0.284	1.496
0.62	152	0.4140	—	1.441
$D = 1.491$				

Apparat XI. $\frac{1}{2}$ -n NH_4Cl . $t = 21.2^\circ$.

c	c'	x	d	k
23.75	5847	0.4345	0.288	1.420
12.70	3126	0.4502	0.289	(1.366)
3.57	879	0.4346	0.290	1.410
0.60	147	0.4195	—	1.460
$D = 1.414$				

Vid bortlämnandet av andra lagret blir

$$D = 1.430$$

Såsom synes gav det första försöket med den 4-n NH_4Cl -lösningen som bottenlager vid den lägre temperaturen ett så högt värde på c' för det andra lagret, att ett sådant ej förefinnes i tabellerna.²⁰⁾ Till följd av den genom utspädningen förorsakade avkylningen med ty åtföljande konvektionsströmmar, stegrad sp.vikt och minskad diffusionshastighet är substanshalten här för hög. Diffusionen har ej fortskridit normalt utan retarderats i det andra lagret, varav följderna blivits att k-värdena för tredje och fjärde lagren äro för låga.

Ur försöket vid den högre temperaturen 21.2° kan nog ett k-värde beräknas även för det andra lagret, till och med två, $k = 1.789$ och $k = 2.640$, men dessa äro tydligen oriktiga, även här beroende av anförda substansanhopning till följd av avkylningen, varpå även de lägra k-värdena för tredje och fjärde

²⁰⁾ Wied. Ann. 52, 185. 1894.

lagren tyda. c' -värdet 3214 hade under normala förhållanden ej bort överstiga 3180.

Proportionstalet för substansmängden i det andra lagret räknat nedifrån genomgår ju under diffusionstiden ett maximivärde ungef. 3236 och om diffusionen avbrytes vid en tidpunkt, då ämnesmängden i detta lager ligger nära maximet, kan det ifrågasättas huruvida x skall beräknas enligt värdet ovanom eller under maximipunkten. Under normala förhållanden råder i allmänhet ingen tvekan vid valet, utan framgår detta ur proportionstalen för substansmängderna i de tre övriga skikten. Men i nyss anförda fall äro avvikelserna alltför stora. Vid den lägre värmegraden kan k ej alls beräknas och vid den högre erhålles två värden, $c' = 3214$ förefinnes såväl under som över maximipunkten. Det undre ger det anförda k -värdet 1.789 och det övre $k = 2.640$, vardera tydligen för höga. Att diffusionskoefficienten i detta skikt omöjligt kan hava värdet 2.64 framgår av ämnesmängderna för tredje och fjärde lagren. Ett så högt k -värde för det andra skiktet skulle ju tyda på en mycket stark saltförskjutning genom detsamma med åtföljande stegring av substansmängderna i de två översta lagren. Av analysen framgick emellertid att detta ej var fallet. Störingarna framkallade genom det negativa utspädningsvärmets hava sålunda vid kloriden varit ännu mera framträdande än vid nitraten.

Att här faktiskt är fråga om avkylning med åtföljande störrande konvektionsströmmar och minskad diffusionshastighet i det andra lagret framgår ur experimentet med den halv-normala lösningen. Här är inverkan ej mer så påfallande, ty för den redan à priori mera utspädda lösningen blir utspädningsvärmets verkan mindre. Men här framträder en märkbart lägre diffusionskoefficient för det andra lagret än för de övriga. Man kunde även i detta fall tänka sig, att saltöverföringen där till följd av värmestöringen vore mycket stor. I försöket med den 0.5-n lösningen vid 21.2° uppträder $c' = 3126$ i tabellen även ovanom maximipunkten 3236. Beräknar man emellertid koefficienten för detta lager under förutsättning, att diffusionen hade fortskridit så långt, att maximivärdet för ämnesmängden där redan passerats, erhålles ett så högt k -värde som 3.553. Detta är emellertid omöjligt, ty en så stark ämnestransport genom detta lager skulle åtföljas av en starkare minskning av substansmängden i det första och en avsevärdare ökning i tredje och fjärde skikten än vad analysen utvisar.

Fastän sålunda vid koncentrerade ammoniumkloridlösningar och kort diffusionstid så utpräglade störingar föreligga, vilka främst framträda i det andra lagret, blir dock medelvärdet på diffusionskoefficienten ganska tillfredsställande, blott det andra lagret uteslutes vid beräkningen. Försöken med den

fyra normala lösningen utfördes vid två från varandra rätt skilda värmegrader 21.2° och 11.8° . Beräknas temperaturkoefficienten α ur de anförda medelvärdena

$$D_{21.2^\circ} = 1.491 \text{ och } D_{11.8^\circ} = 1.204$$

erhålles $\alpha = 0.025$ ett något så när rätt värde.

För jämförelse gjordes ytterligare med den 4- och den 0.5-normala lösningen två försök, varvid diffusionen fick försiggå under tre gånger så lång tid som i föregående fall, så att något över en tiondedel av hela substansmängden nått det översta lagret. Resultaten av dessa experiment framgå ur följande tabeller.

Apparat XII. 4-n NH_4Cl . $t = 21.2$.

c	c'	x	d	k
15.43	3807	0.1345	0.861	1.522
12.28	3030	0.1392	0.863	1.468
7.89	1947	0.1345	0.865	1.516
4.93	1216	0.1363		1.495

$$D = 1,500$$

Apparat XIII. $\frac{1}{2}$ -n NH_4Cl . $t = 21.2$.

c	c'	x	d	k
15.75	3934	0.1456	0.862	1.410
12.19	3045	0.1434	0.864	1.428
7.57	1891	0.1453	0.866	1.406
4.53	1129	0.1451		1.407

$$D = 1.413.$$

Av försöksresultaten framgår, att en utjämning ägt rum. Koefficienterna för de enskilda lagren hava, i synnerhet vad den 0.5-normala lösningen vidkommer, antagit normala värden. Vid den 4-n uppträda visserligen ännu något lägre k -värden för det andra och det fjärde skiktet, men de avvika blott obetydligt från medelvärdet. Man finner även vid jämförelse med föregående korttids-försök, att de här erhållna medelvärdena på ungef. 1 % när överensstamma med medelvärdena ur korttidsförsöken, i fall vid dessa senare det andra lagret bortlämnas vid beräkningen.

Av anförda experiment framgår utspädningsvärmets (det negativas) inverkan på diffusionsföreteelsen. Den gör sig mest gällande, vilket ju också är att förutse, i början av försökstiden i det andra skiktet, där diffusionen inträder och där den koncentrerade lösningen kommer i kontakt med lösningsmedlet. Att här konvektionsströmmar uppträda kan t. o. m. skönjas med blotta ögat vid påtappningen av lösningen. Gränssytan mellan lösningen och lösningsmedlet blir ej skarp utan grumlig och en tydlig slirande rörelse kunde i vissa fall observeras särskilt vid

påfyllningen av de koncentrerade ammoniumklorid-lösningarna, med vilka en hel del försök utfördes utom de här anförda. För att erhålla något så när tillförlitliga tal för diffusionshastigheten i dessa och likartade fall måste sålunda diffusionstiden tagas tillräckligt lång, så att de till följd av konvektionsströmarna uppkomna störingarna i tillräcklig mån hinna utjämnas. I varje händelse bliva naturligtvis koefficientvärdena något osäkra.

Diffusionsförsöken.

I det följande anföras resultatet, till vilka undersökningen av ammoniumkloridens, -nitratets och -sulfatets hydrodiffusion lett. Med beaktande av tidigare anförda omständigheter vis å vis utspädningsvärmets inverkan valdes diffusionstiden så lång, att maximivärdet för substanshalten i det andra lagret tillräckligt överskridits. Kloridlösningarna analyserades titrimetriskt med silvernitratt samt nitrat- och sulfatlösningarna med användande av refraktometer (Zeiss Refraktometer nach Pulfrich) för de koncentrerade och interferometer (Löwe-Zeiss Wasserinterferometer) med 1,2 och 4 cm kärl för de utspädda lösningarna, $\frac{1}{2}$ -n och därunder beroende av brytningsexponentens storlek. För ändamålet utarbetades för dessa saltlösningar refraktions- och interferenskurvor, ur vilka genom grafisk interpolation (sid. 43) koncentrationen i normalitet för salthalten i ett vart av de fyra lagren av den diffunderande pelaren kunde bestämmas²¹).

Försöken utfördes under vintern och hösten 1935 i de flesta fall vid tre olika temperaturer. Den lägsta värmegraden var något över 12° och den högsta 22°—23°, varigenom tillräcklig temperaturdifferens erhöles för beräkning av temperaturkoefficienterna. Med varje koncentration gjordes vid ifrågavarande värmegrad minst två försök med användandet av olika apparater. De i efterföljande tabeller upptagna värdena på diffusionskoefficienterna (D) äro $\frac{\sum kp}{\sum p}$ -värden. Inom parentes anföras deras medeltal för temperaturen i fråga. Dessa tal förefinnas senare omräknade till 20°.

²¹) För framställning av de lösningar, som begagnades för utarbetning av refraktions- och interferenskurvorna, användes mikrobyretter rymmande 10 cm³ delade i 0.05 cm och av så liten genomskärning att dessa 10 cm³ motsvarade 32 cm i byretthöjd. Genom att från den ena byretten uttaga i provrör 1—, 2—, 3—, — — — 10 cm³ av t. ex. 1-n lösning och från den andra i motsvarande provrör 9—, 8—, 7 — — — 0 cm³ vatten, erhöles konc. 0.1—0.2 — — — 1-n, för vilka differenserna mellan lösningarnas och vattnets brytningsexponenter bestämdes. Med dessa differenser som ordinator och motsvarande konc. som abscissor konstruerades brytningskurvan för ifrågavarande intervall, vilken kurva sedan användes för uträkningen av substanshalten i de fyra olika lagren vid motsvarande diffusionsförsök. På samma sätt utarbetades kurvorna för interferensförsökutjämnningen.

Ammoniumklorid.

n	t°	D	
4	22.7	1.560; 1.540.	(1.550)
»	20.5	1.486; 1.518.	(1.502)
»	20.3	1.495; 1.504.	(1.500)
»	12.5	1.268; 1.260.	(1.264)
»	»	1.240; 1.264.	(1.252)
2	22.7	1.451; 1.478.	(1.465)
»	20.5	1.468; 1.411.	(1.440)
»	20.3	1.450; 1.470; 1.436.	(1.452)
»	12.5	1.221.	(1.221)
1	22.7	1.463; 1.460.	(1.462)
»	20.5	1.393; 1.402; 1.390.	(1.395)
0.5	22.7	1.465; 1.470.	(1.468)
»	20.5	1.378; 1.358.	(1.368)
»	20.0	1.370; 1.365.	(1.368)
»	12.4	1.150; 1.170.	(1.160)
0.25	22.7	1.490; 1.470.	(1.480)
»	22.0	1.448; 1.452.	(1.450)
0.1	22.7	1.522	(1.522)
»	22.2	1.526; 1.481	(1.503)
»	20.45	1.473	(1.473)
»	20.0	1.430; 1.444	(1.437)

Försöken leda till temperaturkoefficienter 0.022—0.025. Som α -värde för omräkningen till 20° har tagits 0.023

Ammoniumnitrat.

n	t°	D	
7	21.7.	1.290; 1.300; 1.298; 1.280.	(1.292)
»	20.3.	1.240; 1.215; 1.220; 1.236.	(1.228)
4	21.7	1.330.	(1.330)
»	20.3	1.254; 1.239.	(1.246)
»	12.1	1.023; 1.033.	(1.028)
2	21.7	1.330; 1.340.	(1.335)
»	20.3	1.315; 1.301; 1.321	(1.312)
1	21.8	1.365	(1.365)
»	12.1	1.064; 1.111; 1.107.	(1.094)
0.5	22.3	1.430.	(1.430)
»	20.2	1.350; 1.348.	(1.349)
»	11.7	1.103; 1.122; 1.076; 1.100	(1.100)
0.25	22.0	1.421.	(1.421)
»	20.2	1.374; 1.370.	(1.372)
»	12.5	1.120; 1.140.	(1.130)
0.1	22.7	1.500; 1.513.	(1.506)
»	20.2	1.414.	(1.414)
»	12.5	1.150; 1.170	(1.160)

Temperaturkoefficienten blir 0.025—0.026. För omräkningen till 20° har använts $\alpha = 0.025$ utom vid den lägsta temperaturen 11°—12° där värdet $\alpha = 0.026$ tagits på grund av koefficienternas rätt låga värden

Ammoniumsulfat.

n	t°	D	
6	21.8	0.825; 0.845	(0.835)
»	20.1	0.790; 0.805; 0.788	(0.794)
»	20.0	0.765; 0.748;	(0.760)
»	11.9	0.646; 0.650	(0.648)
4	21.8	0.850; 0.843; 0.853	(0.849)
3	20.0	0.819; 0.810	(0.814)
2	21.8	0.877; 0.859	(0.868)
»	11.9	0.670; 0.675	(0.673)
1	21.8	0.943; 0.947	(0.945)
»	20.5	0.919; 0.906; 0.928; 0.918	(0.918)
0.5	21.8	0.980; 0.970; 0.966	(0.972)
»	11.9	0.756; 0.755	(0.756)
0.25	21.8	1.002; 0.986; 0.990	(0.993)
»	20.5	0.975; 0.961	(0.968)
»	12.5	0.783; 0.796; 0.777; 0.801	(0.789)
0.1	22.8	1.071; 1.080	(1.075)
»	12.5	0.862; 0.837	(0.850)

För de mest konc. lösningarna blev temperaturkoefficienten 0.03, men den nedgick till $\alpha = 0.026$ för 0.1-n lösning.

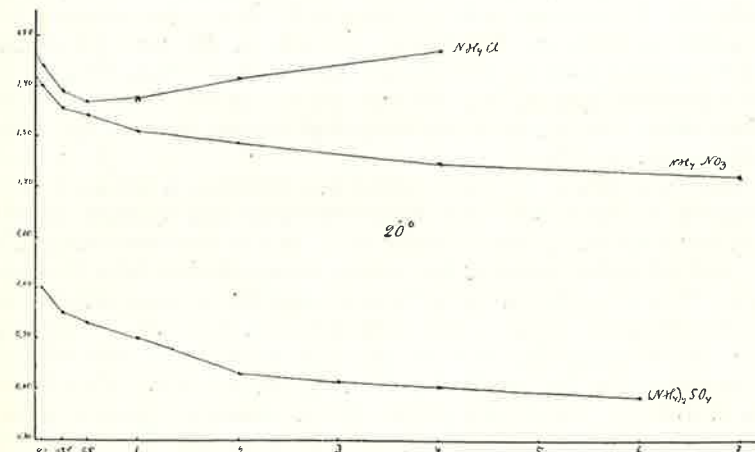
Såsom av ovanstående tabeller framgår, överensstämma de med samma koncentration och vid samma temperatur med olika apparater erhållna försöksresultaten väl med varandra. Differenserna utgöra i de flesta fall blott en å par procent. Endast i några fall uppträda skillnader på fem procent. Vad de enskilda försöken vidkomma må ännu nämnas att tidigare anförda störingar framkallade av det negativa utspädningsvärmnet gjorde sig gällande särskilt vid de konc. -klorid- och -nitrat-lösningarna även efter normaltids diffusion, yttrande sig i låga diffusionsvärden för andra och fjärde lagren. Då skillnaden mellan den lägsta och högsta försökstemperaturen var betydande 8°—10° kunde temperaturkoefficienterna bestämmas med ganska hög grad av noggrannhet. Man finner att temperaturkoefficienten är en funktion av diffusionskoefficienten, vil-

ket även tidigare framhållits²²⁾. Ju lägre den senare är, desto större blir temperaturens inverkan på diffusionshastigheten.

För att erhålla en bättre överblick av resultaten och för att vad diffusionen vidkommer kunna jämföra de undersökta ammonium-saltene med varandra, hava alla koefficient-värden omräknats till samma värmegrad 20° med tidigare anförda temperaturkoefficienter. Resultaten föreligga i nedanstående tabell, där även de enligt Nernst²³⁾ beräknade teoretiska värdena äro anförda under $D \infty 20^\circ$.

n.	7	6	4	3	2	1	0.5	0.25	0.1	$D \infty 20^\circ$
NH ₄ Cl			1.477		1.418	1.378	1.368	1.390	1.440	1.462
NH ₄ NO ₃	1.228		1.251		1.291	1.312	1.343	1.356	1.403	1.419
(NH ₄) ₂ SO ₄		0.787	0.805	0.814	0.838	0.901	0.930	0.952	1.007	1.489

Med dessa diffusionskoefficienter som ordinator och motsvarande koncentrationer, (ekv. normaliteter), som abscissor äro efterföljande kurvor uppritade.



Av koefficient-värdena för 20° och av de enligt dem konstruerade kurvorna framgår, i fall först beaktas jämförelsevis utspädda lösningar 0.5-n och därunder, att diffusibiliteten hos ifrågavarande ammoniumsalter är störst hos kloriden, något mindre hos nitratet och jämförelsevis låg hos sulfatet. För 0.1-n lösning som bottenlager i diffusionskärlet, uppnås ej de teoretiska värdena, men de för kloriden och nitratet experimentellt er-

²²⁾ Meddel. fr. K. Vet. akad. Nobelinstitut Bd 2. n:o 23. 1912.

²³⁾ Nernst Theoret. chemie sid. 400. 1913.

hållna 1.44 och 1.40 ligga rätt nära de teoretiska 1.46 och 1.42, vilka även följa ur de experimentella genom en enkel grafisk extrapolation. Endast för sulfatet är den för den mest utspädda lösningen erhållna diffusionskoefficienten ännu betydligt under det för oändlig utspädning beräknade värdet, vilket ju är fallet med alla sulfater. En jämförelse mellan dessa saltlösningars inre friktion visar att denna är störst hos sulfatlösningarna, varemot såväl klorid- som nitratlösningarna hava vid motsvarande konc. ungef. samma och därtill »negativ» viskositet. Vad dissociationsgraden vidkommer, är den lägst hos sulfatet ungef. 22 % lägre än kloridens och nitratets, vilka två sistnämnda äro nästan lika och mycket starkt dissocierade. Alla dessa omständigheter verka naturligtvis sänkande på ammoniumsulfatets diffusibilitet i förhållande till kloridens och nitratets.

Vid mera koncentrerade lösningar bliva förhållandena rätt komplicerade. Under det såväl nitratets som sulfatets diffusionskoefficienter avtaga kontinuerligt med stigande koncentration, finna vi att ammoniumkloridens diffusionshastighet når ett minimivärde vid ungef. 0.5-n lösning och stiger därefter med växande salthalt. Redan tidigare har påvisats utspädningsvärmets starka inverkan på diffusionen särskilt vad kloridlösningarna vidkomma, och stegringen åt den koncentrerade sidan hos sistnämnda salt måste väl till en del bero på denna värmestöring. Emellertid finner man ingen sådan ökning av diffusionshastigheten hos nitratet eller sulfatet, vilkas utspädningsvärme-värden dock äro betydligt högre, särskilt det förra saltets, än kloridens.

Med beaktande av huru starkt inre friktionen tillväxer med stigande salthalt och huru dissociationsgraden sjunker, så att den för 3-n lösning utgör endast 41 %, blir dock detta avtagande av diffusionshastigheten hos ammoniumsulfatet fullt förklarligt. Men nitratlösningarna utvisa ungefär samma »negativa» viskositet inom koncentrations-intervallen 0.1- till 4-n lösningar, för de utspädda t. o. m. lägre, som motsvarande kloridlösningar, och dissociationsgraden är endast obetydligt lägre än kloridens. Först från och med 5-n lösningar antager η hos nitratet positiva värden, vilka starkt växa till $\eta = 1,194$ för 7-n lösning. Samtidigt sjunker även dess dissociationsgrad starkare åt den konc. sidan till än kloridens. Dessa omständigheter bidraga naturligtvis till sänkning av nitratets diffusibilitet i förhållande till kloridens. Men en tillfredsställande förklaring på den stora skillnaden dem emellan erhålles först vid en jämförelse mellan ifrågavarande saltlösningars aktiviteter. Under det de stökiometriska aktivitetskoefficienterna vid mycket utspädda lösningar äro desamma för vardera saltet, avtager γ hos NH_4Cl blott obetydligt med stigande koncentration (sid. 40) och utvisar t. o. m. en ökning åt den concen-

trerade sidan till efter 2-n lösning, där den har ett minimivärde 0.562. Däremot sjunka γ -värdena hos NH_4NO_3 mycket starkt, då lösningens koncentration ökas. Vid 0.02-n lösningar äro de ännu ungef. lika 0.862 för kloriden 0.860 för nitratet. Men redan vid 0.5-n lösning är differensen betydande, 0.644 för det förra saltet, 0.587 för det senare, och vid 4-n har ammoniumkloriden γ -värdet 0.58 men -nitratet endast 0.34, vilket senare slutligen går ned till ungef. 0.26 för 7-n ammoniumnitratlösning. För ammoniumsulfatet har jag ej funnit några data angående aktivitetskoefficientens beroende av koncentrationen men torde den förhålla sig ungef. som γ för kaliumsulfat där $\gamma_{25^\circ} = 0.64$ för 0.02-n lösning sålunda ett jämförelsevis lågt värde, vilket starkt sjunker med stigande konc. till 0.21 redan för 1-n lösning.

Såsom härav framgår överensstämman sålunda de genom experimenten utrönta diffusionskoefficienterna för ifrågavarande ammoniumsalt i vattenlösning med sagda lösningars fys.kem. förhållanden i övrigt.

Det framhölls redan att inga undersökningar tidigare utförts över ammoniumsalters diffusion, varför ej heller möjlighet till jämförelse med resultatet av andra försök förefinnas. Kalium- och ammoniumjonerna hava emellertid samma relativa hydrationsstal och ungef. samma negativa inre friktion. Då de därtill äro starkt dissocierade, kan man vänta sig ungef. samma diffusibilitet hos motsvarande salt vid utspädda lösningar. Över kaliumkloridens diffusion föreligga en hel del bestämmningar. Redan 1902 utfördes en sådan av förf.²³⁾ Omräknas de för 18° anförda resultatet till 20° med $\alpha = 0.023$ erhålles för 0.1-n lösning $D = 1.45$ och för 0.5-n 1.41. Cohen anför för 0.1-n KCl $D = 1.44$ och Zuber 1.46. Såsom synes äro dessa koefficienter något högre än dem jag nu erhållit för NH_4Cl . Thovert's undersökning av KNO_3 gav för 0.3-n lösning $D_{20^\circ} = 1.33$ således något lägre värde än det jag erhållit för motsvarande konc. hos NH_4NO_3 . Likaså leder Thovert's undersökning av K_2SO_4 till $D_{20^\circ} = 1.02 - 0.98$ för 0.02 - 0.05-n lösningar vilka värden i huvudsak överensstämman med de av mig anförda koefficienterna för de mest utspädda $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lösningarna. Dessa omständigheter skola senare beröras i samband med en ej ännu slutförd undersökning över kaliumnitratets och -sulfatets diffusion. Vid utförandet av diffusionsförsöken under jan.—febr. har jag som medarbetare havt stud. Alli Karikoski och Y. Immonen samt vid några kontrollförsök främst med ammoniumkloridlösningarna under innevarande höst stud. Saara Asunmaa.

Helsingfors, Univ. Fys.kem. laboratorium.

²³⁾ Alla här anförda tal äro baserade på uppgifter i Phys. Chem. Tabellen och äro omräknade till 20°.

Referat.

Untersuchungen über die Hydrodiffusion einiger Ammoniumsalze unter Beachtung der damit zusammenhängenden Umstände.

In der vorliegenden Arbeit hat der Verf. die Hydrodiffusion einiger Ammoniumsalze (NH_4Cl , NH_4NO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) nach der von ihm verwendeten Methode untersucht. Die Versuche sind mit sehr verschiedenen konzentrierten Lösungen und bei drei Wärmegraden ausgeführt. Dadurch konnte sowohl der Einfluss der Temperatur als auch der Einfluss der Konzentration auf die Diffusionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Mit den erhaltenen Temperaturkoeffizienten wurden alle Resultate auf 20°C umgerechnet und graphisch dargestellt. (Seite 51).

Da die Verdünnungswärme dieser Salzlösungen grosse negative Werte aufweisen, wurde Aufmerksamkeit der Einwirkung dieses Umstandes auf den Diffusionsverlauf gewidmet und spezielle Versuche mit NH_4Cl - und NH_4NO_3 -Lösungen in diese Richtung ausgeführt. Auch die innere Reibung wurde gemessen (Seite 37) und bei der Diskussion der Resultate sind sowohl die Viskosität als auch der Dissoziationsgrad und die Aktivitätskoeffizienten der Lösungen beachtet worden.

Något om de senaste sommar vid Risskär upptagna järnföremålen.

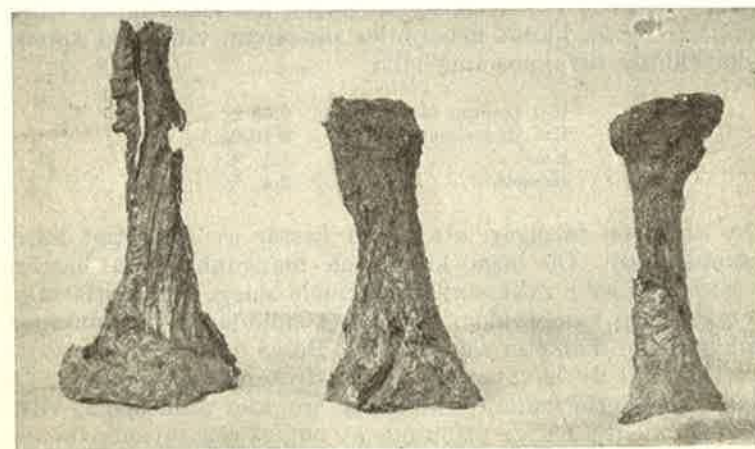
Meddelat vid Finska Kemistsamfundets möte den 11 oktober 1935.

Av

Johannes Aschan.

Enligt meddelanden i tidningarna uppgav en högre marinofficer, som om sommaren 1934 var inbjuden till ett flottjubiläum i Finland, att man i svenska marinens arkiv funnit uppgift om läget av en rysk galer, vilken sjunkit i närheten av Helsingfors under en strid emellan den svenska och den ryska flottan. Nämnade galer uppgavs hava haft som last bland annat större mängder av guld- och silverarbeten, vilka blivit bortrövade av ryssarna under deras härjningståg i mellersta Sverige.

Under vintern och våren 1935 upptogs underhandlingar emellan de svenska och finska marinmyndigheterna om uppsökandet av den sjunkna galeren samt om upptagandet av de möjliga skatter, som den förmodades innehålla. Bärgningsavtal



uppgjordes med Bärnings A/B Neptun, som avsånde en ångare och en pråm till den till den på sjökortet angivna platsen. Vraket hittades ganska snart. Allmänheten avvaktade med spänning resultaten av undersökningarna och en del tidningar meddelade dagligen bulletiner om fyndigheterna på »Risskärsfronten». En dykare undersökte noggrant vraket och upphämtade flere ca 30 cm långa metallbitar, vilka voro anfrätta i mitten. En antikhandlare förklarade att det var kandelabrar av silver, som blivit angripna av det salta havsvattnet, och många personer med livlig fantasi förklarade, huru de ursprungligen sett ut. I fotografien, tagen av en daglig tidning, kan man se 3 st. dylika »kandelabrar». Dessutom upphämtades åtskilliga halvklotformiga metallbitar, vilka förmodades hava av ryssarna blivit nedsmälta av de rövade skatterna och gjutna i former.

Emedan jag ej hört, att det salta havsvattnet angriper silverföremål, var jag ganska nyfiken att få se de upphämtade metallbitarna. Från A/B Neptuns kontor sändes prov å de olika slagen av föremålen till undersökning. De voro tämligen hårda, så att man blott med mejsel kunde avslå kanter till undersökningsmaterial. Till först gjordes strykprov å probersten under användning av kaliumdikromatlösning, varvid ingen rödfärgning erhöles. Därpå löstes provbitarna i salpetersyra, varvid lösningen blev brun. Vid tillsats av saltsyra erhöles inga vita fällningar av silver. Vid tillsats av ammoniak till de bruna lösningarna erhöles bruna fällningar. Alla dessa förprov visade, att föremålen ej voro av silver utan av smidbart järn.

Vid närmare undersökning av ett halvklotformigt föremål, som av Bärnings A/B Neptun skänkts till Tekniska högskolans metallurgiska samlingar, avslogs av kulan medelst mejsel en bit, varvid klotet befanns hava en grovkristallinisk glänsande brottyta, som inom några dagar överdrogs av ett tämligen tjockt lager av rost och vilken liknar brottytan hos fosforhaltigt smidbart järn. Från klotet utborrades provspån, vilka vid kemisk undersökning befunnos innehålla:

Kol (genom förbränning)	0.08 %
Kol (kolorimetriskt)	0.10 %
Kisel	1.4 %
Mangan	2.4 %

Av analysen framgår, att klotet består av kolfattigt hårdfärskningsjärn. De höga kisel- och manganhalterna härröra sig sannolikt av i vällmetallen ingående slagg. De klotformiga föremålen äro kanonkulor, som blivit smidda av järnklumpar, samt hava en diameter av 12.5 cm. Deras övre sida har rostet bort till följd av havsvattnets sönderfrätande egenskaper. De längre cylinderformade järnbitarna äro åter ämnesjärn, vilka sannolikt medfördes för utförande av nödiga reparationsarbeten.

Efter upphämtandet från fartygsskrovet kunde å nämnda kanonkula iakttagas ett intressant fenomen. Från A/B Neptuns kontor uppringdes till mig första pingstdagsaftonen om att kulan blivit så het, att man ej kunde hålla den i handen; den hade således en temperatur om 80—90°. Kulan nedlades till natten i ett kärl med kallt vatten. Då den upptogs följande morgon från kärlet, kändes kulan i handen ännu varm. Fenomenet torde kunna förklaras på följande sätt: Järnets rostning är en oxidationsprocess, vid vilken utvecklas värme. Under vanliga förhållanden rostar emellertid järnet så långsamt, att det utvecklade värmets småningom avledes till den omgivande luften samt till föremål, med vilka den rostande kroppen kommer i beröring, så att ingen nämnvärd temperaturstegring kan iakttagas hos den rostande järnbiten. I nu ifrågavarande fall voro järnföremålen inbäddade i en blandning av vrakplankor, sjötång och annat organiskt bråte samt gyttja, varigenom tillräckliga mängder syre fattades för rostandet. När föremålen blivit upphämtade och rensköljda, upptogo de hastigt från luften större mängder syre, så att oxidationen blev så häftig, att föremålen upphettades starkt.

Som bekant rostar järnet desto snabbare ju lägre kolhalten är, så att gjutjärn rostar långsammast, därpå kommer stål. Hastigast rostar mjukt järn, vilket ju i detta fall var förhållandet. Rostandet försiggår tämligen snabbt allt fortfarande å den nämnda kulan, som betäckts med ett tämligen tjockt lager rost.

Det enda föremål av ädel metall, som man fann i vraket, var en guldring. Någon person hade troligen tidigare undersökt galeren och därunder förlorat sin ring. Som bekant glida ringarna lätt från fingrarna, då man arbetar i kallt vatten.

Köldblandningarnas tid är förbi

Använd

KOLSYREIS

för alstrandet av låga
temperaturer.

Kolsyreisens sublimationspunkt
är -79° C, och dess sublima-
tionsvärme 137 Kal/kg.

Kolsyreis kan uppbevaras vecko-
tal i välisolerade konservatorer.

Kolsyreis tillverkas i cylindriska
block med 18 cms diameter. Vo-
lymvikt ca 1.4.

Pris: 6 mark per kilo i poster un-
der 3 kilo, 5 mark i större poster.

Rådfråga oss vid Edra köldförsök. Vi står gärna till tjänst.

**FINSKA KOLSYREINDUSTRI
AKTIEBOLAGET**

Sörnäs Udde, Helsingfors - Tel. 72 660

BANG & CO AB

HELSINGFORS



KEMIKALIER

I P A R T I

OMSÄTTNING FMK 85.000.000: —