

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDE	SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA
---	--

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll s. 59. — Finska Kemistsamfundets exkursion till Hangö s. 61. — *Georg von Wendt*: Arthur Rindell. In memoriam s. 63. — *Lars W. Öholm*: Magnesiumkloridens och -nitratets diffusion i vattenlösning s. 71. — *Lennart Simons*: Ramaneffekt och molekylstruktur s. 77. — *Charley Gustafsson*: Framställning av några β -diketopiperidiner s. 98. — *W. Q.*: Algot Salo † s. 104. — De skandinaviska kemistsamfundens verksamhet s. 105.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 59. — Suomen Kemistiseuran retkeily Hankoon s. 61. — *Georg von Wendt*: Arthur Rindell. In memoriam s. 63. — *Lars W. Öholm*: Magnesiumkloriidin ja -nitraatin diffusio vesiliuoksessa s. 71. — *Lennart Simons*: Ramaneffekti ja molekylirakenne s. 77. — *Charley Gustafsson*: Muuttamien β -diketopiperidiniin valmistus s. 98. — *W. Q.*: Algot Salo † s. 104. — Skandinavian kemistiseurojen toiminta s. 105.

HERCULES
POWDER
COMPANY'S

TORR- HARTS

är färdigt för tillsätt-
ning direkt i holländar-
na samt arbets- och
utrymmesbesparande.

Närmare uppgifter:

ALINKO HANDELS A/B

Helsingfors - Tel. 38 446 & 24 005.

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDE

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XLV årg.

1936 N:o 2

XLV vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets proto-
koll s. 59. — Finska Kemistsamfun-
dets exkursion till Hangö s. 61. —
Georg von Wendt: Arthur Rindell.
In memoriam s. 63. — *Lars W. Öholm*:
Magnesiumkloridens och -nitratets
diffusion i vattenlösning s. 71. —
Lennart Simons: Ramaneffekt och
molekylstruktur s. 77. — *Charley
Gustafsson*: Framställning av några
 β -diketopiperidiner s. 98. — *W. Q.*:
Algot Salo † s. 104. — De skandina-
viska kemistsamfundens verksam-
het s. 105.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja
s. 59. — Suomen Kemistiseuran ret-
keily Hankoon s. 61. — *Georg von
Wendt*: Arthur Rindell. In memoriam
s. 63. — *Lars W. Öholm*: Magnesium-
kloriidin ja -nitraatin diffusio vesi-
liuoksessa s. 71. — *Lennart Simons*:
Ramaneffekti ja molekylirakenne s.
77. — *Charley Gustafsson*: Muuta-
mien β -diketopiperidiniin valmistus
s. 98. — *W. Q.*: Algot Salo † s. 104.
— Skandinavian kemistiseurojen toi-
minta s. 105.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

20. III, 1936.

§ 1. På grund av ordförandens sjukdom leddes ordet av vice-
ordf. Homén. Ordföranden meddelade att den 11—15 augusti 1936
kommer att hållas ett nordiskt naturforskarmöte i Helsingfors. An-
mälan om deltagande bör göras före den 1 maj till mötets general-
sekreterare professor Kaarlo Hildén. Vidare meddelades, att sam-
fundet tillställts ett antal program för en internationell kemist-
ingenjörskongress i London 22—27 juni 1936. Intresserade hänvisa-
des till samfundets sekreterare.

§ 2. Professor *Lars W. Öholm* höll ett föredrag om *användningen av refraktometern och interferometern för kvantitativa analyser*.

För analyser vid diffusionsundersökningar är det vanliga kvantitativa analysförfarandet med utfällning och vägning av substansmängderna alltför arbetsdrygt och tidsödande och vid små mängder därtill osäkert. Föredragshållaren har därför för att fastställa lösningars koncentration använt snabbt utförbara bestämningar av fysikaliska egenskaper hos lösningarna med olika instrument, nämligen förutom polarimeter och stufenfotometer även refraktometer och interferometer. Vid användningen av de två sistnämnda är det lösningens ljusbrytning som bestämmas. I en del enkla fall, t. ex. i fråga om lösningar av glycerin i vatten, står ljusbrytningen i en lösning i ett lineärt förhållande till mängden löst substans. Ljusbrytningen är nämligen beroende av tätheten och ifall denna förändras proportionellt med substanshalten blir även skillnaden mellan lösningarnas och det rena lösningsmedlets brytningsexponenter proportionell med substansmängden. Förhållandet blir mera invecklat om den lösta substansen dissocieras i ioner, hydratiseras eller undergår andra liknande förändringar vid upplösningen. Föredragshållaren beskrev i detalj det praktiska utförandet av refraktionsbestämningarna. Vid avläsningen av brytningsvinkeln måste även bråkdelar av minuter uppskattas. Särskilda anordningar för att hålla temperaturen konstant beskrevs.

Försök hade utförts med klorider, nitrater och sulfater, för såvitt de äro lösliga, av metallerna litium, natrium, kalium, rubidium, cesium, koppar, silver, beryllium, magnesium, kalcium, strontium, barium, zink, kadmium, kvicksilver, aluminium, lanthan, tallium, bly, thorium, mangan, kobolt och nickel. För bestämning av koncentrationen behöves i varje fall en särskild, på basen av ljusbrytningsbestämningar av lösningar av känd koncentration uppgjord empirisk kurva, vilken emellertid är lätt att fastställa, ifall man har noggranna mikrobyretter för utspädning av lösningarna. Detta illustrerades med försök utförda med kalciumnitratlösningar. Användningen av refraktometer och interferometer för bestämning av koncentrationen hos ett stort antal lösningar sv samma substans är användbar och i hög grad tidsbesparande.

Ordföranden tackade föredragshållaren.

§ 3. Dr *Lennart Simons* höll ett föredrag om *Raman-effekt och molekylstruktur*. Föredraget ingår i samfundets tidskrift. Ordföranden tackade föredragshållaren.

§ 4. Dr *A. Homén* gav en kort framställning om *analysresultat och lagstiftning*, därvid kritiserande sättet att ange gränserna för ostens fetthalt (helfet o. s. v.) i procent av torrsubstansen. Beträffande vanlig ost med dess ganska låga och jämna vattenhalt är saken av mindre betydelse, men spec. i utlandet har smältosten (askosten) med sin varierande och ofta mycket höga vattenhalt visat olägenheten av att uttrycka fettnormerna i procent av varans torr-

substanshalt. Dessutom är detta uttryck för den köpande allmänheten svårt att förstå och ofta vilseledande. T. o. m. lagstiftaren synes kunna misstaga sig i denna punkt. Också i dessa frågor har tekniken ett försprång framför myndigheternas strävan att skapa system och ordning.

Finska Kemistsamfundets exkursion till Hangö.

Samfundets vårexkursion företogs den 18 maj till Hangö och hade samlat 22 deltagare. Resan från Helsingfors företogs med morgontåget, som vid halvtiden på dagen avlevererade exkurrenterna vid Hangö norra station, där deras vidare öden överlämnades i händerna på ingenjör E. Andelin, som välvilligt åtagit sig arrangemangen i Hangö. Det må genast vara sagt att arrangören fullgjorde sin uppgift på ett glänsande sätt. Särskilt goda förbindelser tycktes Hangövärdarna ha med vädrets makter ty hela exkursionen förgick i strålende sol från klarblå himmel.

Först fördes deltagarna med buss och bil till dynamitfabriken där de längs luftiga byggnadsställningar djärvt bestego fabriken nya vattentorn. Däruppi från fick man en klar överblick över fabriken olika anläggningar: saltsyra-avdelningen, avdelningen för framställning av nitriersyra, stubintrådspinneriet och slutligen raden av med tjocka skyddsvallar kringgårdade paviljonger nere vid stranden, där den egentliga nitroglycerinframställningen och dynamitberedningen försiggår, alltsammans inramat av sandig tallmo, präktig sandplage och solglittrande hav. Följde så rundvandring i de olika avdelningarna. Man kunde konstatera att fabriken utom dynamit tillverkar ett flertal andra produkter, bl. a. saltsyra för A. I. V.-vätska. Vid själva nitroglycerinframställningen utgår man numera från med något glykol försatt glycerin, så att den explosiva substansen kommer att utgöras av en blandning av nitroglycerin och glykolnitrat. En sådan blandning har låg smältpunkt och man undviker sålunda, att nitroglycerinet stelnar i vinterkörden. Uppitnaden av frusen dynamit vore självfallet ett tämligen riskfyllt förehavande. — Hela fabriken gjorde ett särdeles propert och välordnat intryck.

Sedan följde busstransport till Finsk-Engelska Biscuitfabrikens kex och sirapsfabrik, som förevisades av ingenjör De gerholm. Efter en titt i fabriken eget gasverk fick man följa med tillverkningen av de läckra Hangökexen i alla stadier under livligt avsmakande av olika halvfabrikat. Särskilt imponerade den väldiga bakugnen, där jättelika spjäll med tusentals kex långsamt och metodiskt genomgingo skärselden. Vidare besågs sirapsfabriken, där potatismjöl genom upphettning med vatten och minimala kvantiteter saltsyra

förvandlas till ren, färglös sirap, kemiskt i stort sett en blandning av dextrin och glykos. — Slutligen bänkades alla vid ett långt bord, där fabriksledningen bjöd på kaffe och härliga kex i överflöd.

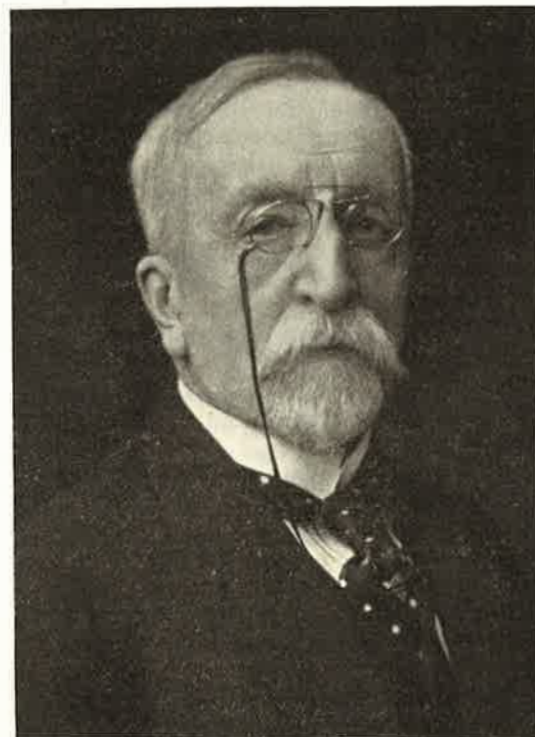
Efter kaffet avtågade exkurrenterna styrkta och nöjda med var sin präktiga kexask under armen till den närbelägna Finska Glasfabriken. Här redogjorde ingenjör *D a n s k a n e n* först för fabriken tillkomsthistoria. Fabriken, som tillverkar fönsterglas, begynte sin verksamhet i augusti i fjol och är således alldeles ny och modern. Den har övertagit arbetarstammen från Skinnarviks gamla, numera nedlagda glasbruk. — Följde så besök i fabriken, där man försiktigt genom koboltglas skådade in i glödande ugnar och beundrade den vackert speglade sjön av smält glas i den sista ugnen. Uppe i översta våningen uppsteg långsamt en ännu het glasskiva genom en smal springa och avskars skickligt då den nått ett vanligt skådefönsters dimensioner. Ytterligare ett par snabba rits med diamanten och de ojämna sidokanterna voro bortskurna även de.

Av Hangö-värdarna anskaffade bilar susade sedan med deltagarna till en restaurangveranda med härlig utsikt över öppna havet. Dynamitfabriken och glasbruket bjödo på en splendid måltid, en verklig dundermiddag med många fyllda glas såsom det anstår sådana värdar. Stämningen var den allra bästa och värdar och gäster växlade inspirerade tal. Strax efter kaffet slog tyvärr redan uppbrottets timma. Den goda stämningen räckte emellertid hela tågresan hem och alla kommo överens om att Hangövärdarna gjort alldeles ypperligt ifrån sig både i fråga om storartad gästfrihet och förträffliga arrangemang.

Arthur Rindell

In memoriam.

Minnesord framsagda vid Finska Kemistsamfundets möte den 16 april 1936 av Georg von Wendt.



Den första sistlidna oktober fyllde Arthur Rindell 83 år. Jag har ett brev av hans hand från denna tid — klart och logiskt skrivet med blicken riktad mot tider, som stunda. Något otium njöt Rindell aldrig. Han var vid 80 år lika med i dagens id och i arbetet för framtiden som hela sitt liv. Intensiv verksamhet var för honom livsluft.

Rindell var född till kemist, kritiker och människovän, men inmängt i det kritiska fanns någonting av konstnär, som särskilt i yngre år, då musiken hade mera plats i hans liv, ofta trängde till ytan. Detta drag betingade väl även hans mångsidiga intressen, ty hans kunskapsmått och hans beläsenhet inskränkte sig ingalunda till kemien och dess tillämpningar särskilt på lantbrukets områden — vilket ju var hans huvudfack — utan tangerade snart sagt alla livets skiftande sidor.

Rindell liksom hans ett år yngre nära vän och studentkamrat Robert Tigerstedt — Finlands och Nordens stora namn på fysiologiens område — hade ett ypperligt studieingenium. Se vi på data för Rindells examina finna vi emellertid att han visserligen var endast 17 år, då han blev student, men sedan använde i det närmaste 5 år på kandidatexamen medan vännen Tigerstedt student från samma år — ett år tidigare absolverade samma examen. Rindell var, då han 8 år efter sitt studentbli-vande promoverades till filosofiemagister 1877, med avseende å examina i huvudsak färdig för sin licentiat och endast 24 år gammal.

Bägge vännerna hade icke allenast tidigt blivit studenter utan även i ordets vackraste bemärkelse »varit studenter» och att Rindells kandidat tagit längre tid än Tigerstedts berodde utom på omfattningen av hans naturvetenskapliga studium även på den omständigheten, att hans musikintressen togo honom mera i anspråk och i mer än ett spex, där de båda vännerna voro själen, hade Rindell en betydande musikalisk andel. Omfattande och ingående specialstudier till trots saknades sålunda de bägge vännerna sällan i ett glatt lag liksom vid de talrika allvarliga tillfällena, då de olika studieriktningarna så att säga konfronterades med varandra, intressena mångriktades och vyerna vidgades. Denna mångsidighet verkade nog i viss mån splittrande och om man överblickar alla de områden, på vilka de båda vännerna under livets fortgång framträtt, är spännvidden sannerligen icke ringa. Ingendera av dem lät dock mångfalden av intressen i högre grad inverka på huvuddelen av sitt egentliga fack. Att Tigerstedts forskarbete blev mera omfattande än Rindells beror kanske främst på att fysiologin och medicinen såsom områden för naturvetenskapernas praktiska tillämpning hunnit längre än agrikulturkemin och lantbruket i sin vetenskapliga del. Tigerstedt blev medlem av färdiga fakulteter först i Sverige såsom professor i fysiologi vid Carolinska Institutet och sedan i motsvarande fack vid medicinska fakulteten i Helsingfors medan Rindell först mödosamt fick skapa en agrikulturkemisk forskning i Finland på Mustiala fjärran från kulturcentra belägna lantbruksinstitut och vid samma tid, som Tigerstedt kom till Helsingfors för att leda nybyggnaden av en av denna periods modernaste forskningsin-

stitut — det nya fysiologiska laboratoriet i Helsingfors — fick Rindell från grunden bygga upp en vetenskaplig lantbruksundervisning och forskning vid Finlands statsuniversitet.

Rindell hade därjämte större allmänna intressen än Tigerstedt — den sistnämnda var ju i 20 år borta från hemlandet — och kunde icke helt slita sig från dessa. Efter avlagd kandidatexamen blev Rindell assistent vid kemiska laboratoriet i Helsingfors. Han beklädde denna post från 1874—78, då han blev utnämnd till lektor vid Mustiala institut med kemi och fysik samt angränsande vetenskaper som undervisningsområde. Han gifte sig samma år med sin kusin Sigrd Rindell och under det han med stort intresse gick till sitt lärarkall och samtidigt lade grunden till en agrikulturkemisk försöksverksamhet och forskning i Finland förberedde han sin doktorsavhandling, vars fullbordande gynnades genom stipendier för studier i Leipzig och Paris — en för honom oförgätlig resa, på vilken han hade sällskap av sin unga hustru.

Under denna studiefärd stiftade han bekantskap med många av den tidens vetenskapliga stormän och flere av dem, som stått Justus von Liebig — agrikulturkemins fader — nära. Från resan återvändande han med nya uppslag och doktorsavhandlingen stod snart i färdigt skick. Disputationen egde rum 1881 och handlade »Om utspedd saltsyras inverkan på mjölksocker».

Den kritiska skärpa, som karakteriserar hela Rindells vetenskapliga författarskap, framträder redan i denna första större avhandling nära nog i sin fulla utveckling. Med en mera teoretisk fackverksamhet hade uppslagen i denna avhandling kunnat föra den teoretiska kemin en god bit framåt. Rindell riktade emellertid blicken främst på kemins praktiska tillämpning och deltog därjämte med liv och lust i kamratlivet på Mustiala och i ortens kommunalpolitik. På detta område avanserade Rindell sålunda till såväl kommunalnämndens som kommunalstäm-mans ordförande i Tammela socken.

Rindell hade ett utpräglat sinne för vetenskapens popularisering — någonting, som under denna lantbruksvetenskapernas första utvecklingsperiod i Finland hade en mycket stor betydelse. Han delade detta intresse med sin kamrat och senare chef på Mustiala Gösta Grotenfelt, sedermera andre professor i den blivande lantbruksfakulteten vid universitetet i Helsingfors. En hel del smärre uppsatser i olika tidningar och tidskrifter sågo under den första Mustialatiden dagen. En sammanfattning av dessa studier finna vi i: »Die Methode der exakt-wissenschaftlichen Düngungsversuches» publicerat i Biologiska Föreningens Förhandl. 1890.

Då det på högsta ort blev beslutet, att vid universitetet i Helsingfors skulle inrättas en professur i agrikulturkemi och -fysik samt en i jordbrukslära och lantbrukets ekonomi, sökte

Rindell den förstnämnda professuren och habiliterade sig 1899 för densamma med avhandlingen »Untersuchungen über die Löslichkeit einiger Kalkphosphate». Denna avhandling hör till en av de allra främsta inom Rindells vetenskapliga publikationer. Med stor klarhet visar han här på en del förut föga kända lösningsrelationer, på komplexföreningar och deras betydelse o. s. v. Dessa undersökningar hava visat sig synnerligen värdefulla även för andra vetenskapliga frågor lösande bl. a. för förklaring av vissa omständigheter vid kalksalternas uppsugning i tarmkanalen. Laboratoriarbetet för denna avhandling utfördes till stor del på Mustiala. Det första uppslaget torde Rindell hava fått på en studieresa 1890. Den 28 mars år 1900 utnämndes han till innehavare av den professur, vilken han sedan handhade i 19 år.

Den andra professuren i den blivande agrikultur-ekonomiska sektionen, sedermera agrikultur-forstvetenskapliga fakulteten besattes litet senare med direktorn vid Mustiala Lantbruksinstitut Gösta Grotenfelt. De första 10 åren av Rindells arbete vid universitetet gingo i huvudsak ut på att i samråd med sin kamrat Grotenfelt uppbygga och organisera universitetets lantbruksundervisning. Först år 1906 var förordningen för den nya sektionen klar och en provisorisk undervisning kunde vidtaga. Rindell utnämndes då till sektionens första dekanus. År 1910 framträder Rindell med en ny mera omfattande vetenskaplig undersökning: »Ueber die Löslichkeitsbestimmung in der Agrikulturchemie» såsom vetenskaplig del i inbjudningsskriften för installeringen av de två först utnämnda professorerna i den nya agrikultur-ekonomiska sektionen. Under denna period hade Rindell lett icke endast undervisningens organisation, utan även arbetet för lantbruksvetenskapernas nära kontakt med försöksverksamheten och lantbruket. För detta ändamål hade en del jordområden inköpts utanför Helsingfors och på ett av dessa — Änäs invid Dickursby station — uppfördes agrikultur-ekonomiska försöksanstalten, som samtidigt som den kraftigt bidragit till försöksväsendets och de praktiska sidorna av lantbruksvetenskapernas utveckling tyvärr även till olyckliga slitningar. Denna försöksanstalt avsågs att vara en komplettering till universitetets undervisnings- och forskningsarbete på lantbrukets område, men närmast genom inflytelser, som icke utgingo från Rindell, fick hela försöksanstalten en olycklig mellanställning i det den dels stod under in-seende av resp. lärare vid universitetet dels under lantbruksstyrelsen. För lantbruksmyndigheterna var naturligtvis försöksanstaltens allmänna verksamhet mest betydelsefull och särskilda kommittéer, av vilka också Rindell var medlem arbetade på att lösa problemet så, att såväl landets som universitetets behov kunde tillgodoses. Detta arbete ledde dock

icke till minskning av de konflikter, som måste härflyta ur en dylik dualism. Frågan löstes sedan mot Rindells vilja med en för den högsta lantbruksundervisningen högst olycklig stympning, varigenom denna intill senaste tider varit berövad egna områden och stallar för försök och för utbildning av de studerande.

Ungefär samtidigt som genom ett beslut på högsta ort universitetet blev en alma mater, som i sig även inneslöt lantbruksvetenskaperna, lade man grunden till den strid om den högsta lantbruksundervisningens slutliga placering, som ännu ej definitivt — snart 40 år senare — avblåsts. Huru mycket av Rindells arbetskraft, som absorberats av kommittéer och möten, som sammanhänge med frågan om den högsta lantbruksundervisningen skulle kvarbliva vid universitetet, omorganiseras i en fristående högskola i Helsingfors eller förläggas någonstädes i landsorten torde aldrig kunna utredas lika litet som vad allt lantbruksvetenskaperna i vårt land förlorat därigenom. Då Rindell efter 20 år på Mustiala blev universitetsprofessor trodde han sig kunna vänta, att rätt så snart få inflytta i en för hans vetenskap uppbyggd institution. Han hade ju ända till utnämningen år 1900 mer eller mindre haft att göra med ett provisorium. Några andra än nödtorftigt inrättade f. d. hyreslokaler fick han emellertid aldrig såsom hjälp i sitt forskningsarbete lika litet som någon annan av lantbruksvetenskapernas första företrädare fått det i vårt land. Man måste under sådana förhållanden skänka Rindell ett beundrande erkännande för den höga standard, till vilken han förde ej allenast sin utan så gott som hela den dåvarande sektionens undervisning och alla lokalitetssvårigheter till trots stod ej heller den vetenskapliga forskningen på hans områden stilla. Åren 1911, 1912, 1913, 1914 och 1915 följde en serie längre och kortare avhandlingar: »Ueber die chemische Natur der Humussäuren», »Ueber den Erfolg der Mischkultur mit Lehm in Finnland», »Ergebnisse der Kalkungsversuche des finnischen Moorkulturvereins», »Om jordens förmåga att upptaga och kvarhålla vatten», »Om den allmänna teorin för åkerjordens gödsling» m. fl. Hela den tid Rindell var dekanus i agrikultur-ekonomiska sektionen var han samtidigt ordförande i Finska mosskulturföreningen, i vars arbete han redan tidigare med varmt intresse deltagit. Alla de talrika publikationer, vilka under denna tid kommo ut med Finska Mosskulturföreningens stämpel hade dels inspirerats dels även i viktiga stycken utförts av Rindell. Vi måste lämna uppräknandet av dessa i många fall för det praktiska likaväl som för det teoretiska lantbruket så viktiga vetenskapliga och praktiska meddelanden.

Man har förebrått Rindell, att han egentligen icke bildade någon skola uppmuntrande en talrik skara elever till arbete

på sitt forskningsfält. Han var ju känd långt utom landets gränser och hade med benägenhet i denna riktning även kunnat locka utlänningar till studium i vårt land. Ett visst hinder för en dylik inriktning utgjorde nog med säkerhet Rindells utpräglad kritiska sinne — en inställning, som påtagligen även hämmande ingrep i hans eget produktiva arbete. Huvudorsaken torde dock måsta tillskrivas de provisoriska förhållanden med avseende å vetenskaplig utrustning, varunder hela hans forskargärning förflöt. Utländska vetenskapsmän släpptes ytterst ogärna in i de provisionella laboratorielokalerna och Rindell, liksom andra lärare vid denna sektion och sedermera fakultet, var ytterst obenägen att inbjuda några utlänningar, — om det icke gällde att föra dem omkring i landet och visa dem dess naturskönheter.

Som lärare var Rindell alldeles ypperlig i fråga om grundligt studium. Han var därtill en fordrande tentator, men knappast någon av de många, som efter mer eller mindre svåra prövnin-gar erhållit hans vitsord, har icke sedan insett värdet av hans undervisning och den stora nytta för livet den skänkt. Han kunde visserligen säga åt en kvinnlig tentand: »om fröken tänker gråta, så måste fröken flytta över från schaggstolen till rottingsstolen, för det blir fläckar på schaggen», men han sade det på ett sätt, som kom tårarnas ström att sina, ty i all sin stränghet var Rindell en hjärtegod människa. Att måsta underkänna i en tentamen beredde honom minst lika stor besvikelse som tentanden, ty han hade en innerlig önskan att kunna vara alla människor till lags. Hos honom var dock plikt känslan så utpräglad att konsekvenserna av bristfälligt studium nog ej kunde utebliva.

Att se Rindell såsom reseledare eller såsom passagerare på en oceanångare, vars samtliga passagerare han inom kort kände och gjort mer eller mindre viktiga tjänster, det var att se godheten parad med konsten, att vara medmänniskor till hjälp. Det var härvid icke fråga om vackra eller fula om män eller kvinnor blott om människor, som kunde få ett plus i tillvaron genom honom.

Arthur Rindell hade ett varmt intresse för föreningslivet. I största salongen i f. d. medicinalchefen v. Willebrands hus — Rindells föreläsningssal under största delen av hans universitetstid — har Finska Kemistsamfundet varit med om många instruktiva möten. Rindell hörde ju till samfundets varmaste vänner och ledare under en lång följd av år. Han var både en intresserad föredragare och en deltagare i de flesta diskussioner. Medlem blev han år 1902, var en mångfald gånger ordföranden och viceordföranden. Hedersledamot blev han 1922.

I samma sal var han med om grundandet av Lantbruksvetenskapliga Samfundet i Finland och här sammanträdde även

stundom Nylands och Tavastehus läns lantbrukssällskap i vars styrelse han satt i 12 år. Genast vid överflyttningen till Helsingfors togos hans kommunala intressen i anspråk, då han invaldes i Helsingfors stads hälsovårdsnämnd (1900—1906), varifrån han först vid tillträdet av sitt dekanat avgick. Vid det stora möte, vid vilket Svenska Folkpartiet stiftades i maj 1906, var Rindell en bemärkt deltagare och invaldes i partiets centralstyrelse, däri han satt ända till år 1912.

I Nordisk Jordbruksforskning var han en bemärkt medlem och från 1918 under 10 år ordföranden i avdelningen för vårt land. Hans insats här var av största betydelse för det viktiga samarbetet i Norden.

År 1908 blev Rindell invald i Finska Vetenskaps societeten, några år därpå blev han medlem av Kungl. Svenska Lantbruksakademien och sedan följde inval i en hel serie vetenskapliga föreningar utlandet, främst sådana, som voro verksamma på mosskulturens område, varvid han ofta genast valdes till hedersledamot.

Innan vi lämna Rindells levnadslopp i den del det förflöt i statsuniversitetets tjänst, måste det ytterligare påpekas, att han under hela tiden vidblev sitt stora intresse för vetenskapens popularisering och såväl på svenska som finska i talrika uppsatser behandlade särskilt med hans områden sammanhängande dagsaktualiteter. Också som läroböksförfattare skapade han förtjänstfulla handledningar.

Arthur Rindell hade från första början intresserat sig för planerna för en återuppstående Åbo Akademi — en finlandssvensk högskola. Då Akademien stiftades blev han dess första prokansler år 1918 och kvarstod i denna befattning hela 15 år. Han överflyttade som emeritus vid universitetet år 1919 till Åbo för att handhava sin uppgift som prokansler, men hade under hela Åbo-tiden nära förbindelser med Helsingfors, dit han så gott som varje vecka reste för olika sammanträden och möten.

Sin kontakt med lantbruket bibehöll han under denna tid såsom medlem av centralutskottet för lantbrukets försöksväsende och ordföranden i dess jordbruksutskott. Han var därjämte från 1918 till 28 ordförande i Finska Hushållningssällskapet.

Vad Rindell betytt för Åbo Akademi och dess utveckling är för ögonblicket svårt att överblicka så nära som hans gärning där ligger i tiden. Säkert har hans insats särskilt i organisatoriskt avseende varit av stort värde för akademien.

Rindell har städe varit en varm vän av Finlands svenska stam. Därom bära icke minst hans medverkan i Svenska Folkpartiets Centralstyrelse under dess första tid och hans hängivna arbete för Åbo Akademi vittne. På personer i vårt land hava emellertid mera opartiskt delat sina hävor mellan landets båda

nationaliteter och knappast någon finlandssvensk har samtidigt blivit mera uppskattad på finskt håll än Arthur Rindell.

För Arthur Rindell var kemin i många avseenden en vetenskapernas vetenskap och med den som utgångspunkt blev han en banbrytare för den lantbruksvetenskapliga undervisningen och forskningen i vårt land, en ledare och föregångsman på många områden. Med honom hava vi förlorat en personlighet av stora mått, en god människa, ett stöd för allt nordiskt samarbete och för mången av oss betyder hans död förlusten av en vän, som aldrig sviktade och alltid stod redo att stöda med råd och dåd.

Magnesiumkloridens och -nitratets diffusion i vattenlösning.

Av

Lars W. Öholm.

Om man fränser de mätningar, som ursprungligen utfördes av *Th. Graham*¹⁾ över en mängd saltlösningars diffusion, vilka dock ej ledde till beräkning av några diffusionskoefficienter, och de experiment, som utförts av *R. I. Davies*²⁾ och av *förf.*³⁾ med användandet av magnesiumsulfat som diffunderande substans, finnas inga andra mera systematiska bestämningar av magnesiumföreningars diffusionsförhållanden. Visserligen anför *I. C. Graham*⁴⁾ värden på diffusionskoefficienterna för såväl MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ och MgSO_4 nämligen för kloriden $D = 0.593$, för nitratet $D = 0.677$ och för sulfatet $D = 0.345$. Men dessa värden gälla för varken bestämd värmegrad eller koncentration. Arbetsrummets temperatur varierade under dagens lopp vid *I. C. Grahams* experiment mellan 14° och 16° . Under natten kunde den sjunka betydligt under 14° och försöken togo lång tid i anspråk. Ej heller koncentrationen angives noggrannare. De påfyllda saltlösningarna voro 2 % till 5 %.

I det följande anföras resultaten av de försök, som för ungef. ett år sedan utfördes å härvarande laboratorium, varvid magnesiumklorid och -nitrat användes som diffunderande ämnen. Magnesiumsulfatlösningarna hade redan tidigare undersökts³⁾. Experimenten gjordes samtidigt i två rum med konstant temperatur ungef. 12° och 20° , varvid såväl apparater som beräkningssätt voro de av mig vid dessa undersökningar städse använda. Lösningarna (de fyra lagren) analyserades efter försökens avbrott med tillhjälp av refraktometer för de koncentrerade och med interferometer för de utspädda, under $\frac{1}{2}$ -n. Med varje koncentration gjordes minst två parallelförsök med -kloridlösningarna stundom fyra, enär där för jämförelse med de re-

¹⁾ Liebigs Ann. 77, 81 och 80, 197. 1851. samt 121, 1. 1862.

²⁾ Phil. Mag. 7, XLII. 1933.

³⁾ Finska Kem. Samf. Meddel. N:o 2—3. 1934.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 59, 691. 1907.

sultat, som erhöles ur refraktometer- och interferometerbestämningarna, även titrering med silverniträt förekom. I allmänhet lämnade de enskilda försöken väl överensstämmande värden på diff. koefficienterna. Endast vid experimenten med de mest koncentrerade 6- och 4-n magnesiumkloridlösningarna som bottenlager i apparaterna framträdde större differenser och en ej fullt normal fördelning av saltet inom den diffunderande pelaren, tydande på störing troligen framkallad av utspädningsvärmnet.

Ifrågavarande magnesiumsalters *utspädningsvärme* är nämligen positivt och antager för kloriden betydande värden, vilket framgår av efterföljande tabell:

n betecknar det antal mol. vatten, i vilka 2 gr. ekv. av saltet ursprungligen är löst och
n + m antalet mol. vatten efter utspädningen.

MgCl ₂	n = 10	cal.	Mg(NO ₃) ₂	n = 12	cal.
	m + n = 50	3222		m + n = 20	412
	» » = 100	3526		» » = 50	404
	» » = 200	3731		» » = 400	421

Värdena för magnesiumniträtet förefalla att vara något osäkra, ty för m + n = 100, och 200 anföras 364- och 370 cal. Även vid sulfatlösningarna är värmetoningen vid utspädning ringa. För n = 20, n + m = 50 och = 200 utgör den endast 279 — resp. 393 cal. Men såsom av ovananförda tal framgår är värmeutvecklingen vid utspädning av magnesiumkloridlösningar betydande, ungef. 10 ggr. så stor som vid nitrat- och sulfatlösningar, varför man här har att räkna med en termisk störing, då bottenlagret i diffusionskärlet består av koncentrerad lösning.

Undersökningarna över *elektriska ledningsförmågan* utförda av *Kohlrausch, Grüneisen* och *Heydweiler*⁵⁾ visa, att såväl magnesiumkloriden som -niträtet äro ungefär lika och starkt dissocierade. Beräknad ur ledningsförmågan blir dissociationsgraden för 0.001-n lösningar 96 %. Men under det den hos kloriden och niträtet endast småningom avtager med ökad konc. hos lösningarna, då de vid normaliteten 0.1 ännu äro till 75 % och vid 1-normala lösningar till 55 % spjälkta i fria joner, avtager den hastigt med stegrad konc. hos magnesiumsulfatlösningarna. En 0.1-n lösning är blott till 44 % diss. och en 1-n till 25 %.

Dessa saltlösningars *inre friktion* har undersökts av *Wagner*⁶⁾. n är lösningens normalitet och η friktionskoefficienten. Temperaturen 25°.

⁵⁾ Phys. chem. Tab. II.

⁶⁾ Z. f. phys. Chem. 5, 31. 1890.

	n	1	0.5	0.25	0.125
MgCl ₂	η	1.2015	1.0940	1.0445	1.0206
Mg(NO ₃) ₂	»	1.1706	1.0824	1.0396	1.0198

Då de för diffusionen som bottenlager använda lösningarna i avseende å salthalt emellertid överstego även 1-normala, utfördes några viskositetsbestämningar med dessa konc. lösningar. Försöken gjordes vid 20° och resultaten blevo följande:

	n	6	4	2	1
MgCl ₂	s	1.2090	1.1440	1.0746	1.0382
	η	3.5634	2.2077	1.4517	1.2058
Mg(NO ₃) ₂	s	1.2090	1.1067	1.0557	
	η	2.0532	1.3688	1.1678	

Magnesiumniträtlösningarna utvisa sålunda vid motsvarande koncentrationer större fluiditet än -kloridlösningarna och för de mest koncentrerade bliva friktionskoefficienterna betydande.

Vad dessa saltlösningars *aktivitetsförhållanden* vidkomma hava koefficienterna beräknats för kloriden vid en temperatur i närheten av fryspunkten samt för niträtet och sulfatet vid såväl 0° som 25°⁷⁾. För jämförelse må några värden här anföras.

MgCl ₂							
m	0.001	0.005	0.01	0.1	0.2	0.5	1
γ'	0.891	0.800	0.751	0.577	0.539	0.540	0.659

Mg(NO ₃) ₂							
γ_{25°	0.885	0.777	0.719	0.517	0.471	0.450	0.5
							m = 3 0.9

MgSO ₄							
γ_{25°	0.765	0.572	0.471	0.195	0.142	0.09	0.07
							m = 1.6 0.06

Niträtlösningarnas koefficienter äro sålunda något lägre än kloridlösningarnas och inom området för medelkoncentrerade lösningar 0.1 till 1-mol per 1000 gr lösning är differensen betydande. Men vid vardera uppträder ett minimivärde för m ungef. = 0.5. Därjämte finner man, att aktivitetskoefficientens förändring med konc. hos MgCl₂ är ringa inom en betydande konc. intervall. Hos sulfatlösningarna är den vid motsvarande konc. mycket lägre och avtager starkt med stigande salthalt⁸⁾.

Ännu må anföras att magnesiumsalten av de starka syrtorna äro mycket litet hydrolyserade, varför de reagera neutralt⁹⁾.

⁷⁾ Phys. Chem. Tab. II Erg. Bd. 1124.

⁸⁾ Värdena för sulfatet hava anförts för att visa överensstämmelsen med de av mig tidigare bestämda diff. koefficienterna för MgSO₄^{*}), vilka även avtaga vid stigande konc. hos lösningarna i motsats till resultaten av *Davies*^{**)} matningar, som utvisa en stark stegring av diffusibiliteten, då salthalten växer.

^{*}) Finska Kemistsamf. Meddel. N:o 2—3. 1934.

^{**)} Phil. Mag. 7. XLII 1933.

⁹⁾ Z. f. phys. Chem. 30, 199. 1899.

Diffusionsbestämningarna.

Dessa utfördes, som redan anförts, samtidigt vid två värme-
grader och över ett betydande koncentrationsområde, med mag-
nesiumkloriden från 6- till 0.1 och med nitraten från 4- till 0.1
ekv. normala lösningar som påtappat bottenlager i diffusions-
kärnen. I efterföljande tabeller anföras resultaten.

n är ekvivalent-normaliteten hos det påtappade bottenlagret,
t° temperaturen under försökstiden och D diffusionskoefficien-
ten. Inom parentes anföras medeltalen av de för samma vär-
megrad och konc. erhållna D-värdena.

Magnesiumklorid.

n	t°	D	
6	20.2	0.817; 0.795; 0.823	(0.812)
»	20.1	0.815; 0.820; 0.777	(0.804)
»	11.2	0.621; 0.657	(0.639)
4	20.2	0.797; 0.800	(0.799)
»	20.0	0.788; 0.787	(0.788)
»	11.3	0.629; 0.647; 0.626	(0.634)
2	20.2	0.796; 0.800; 0.791	(0.796)
	11.3	0.615; 0.630	(0.623)
1	20.2	0.798; 0.792	(0.795)
»	11.3	0.625; 0.622	(0.623)
0.5	20.1	0.791; 0.796	(0.794)
»	11.3	0.619; 0.630	(0.625)
0.25	20.2	0.814; 0.820	(0.817)
»	11.7	0.645; 0.648; 0.642	(0.645)
0.1	20.2	0.832; 0.830; 0.834	(0.832)
»	11.8	0.670; 0.660	(0.665)

Magnesiumnitrat.

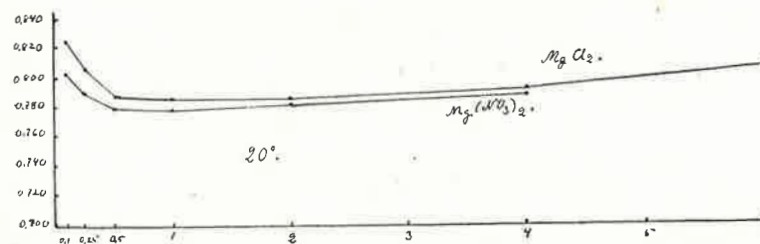
n	t°	D	
4	20.0	0.789; 0.780; 0.796; 0.795	(0.790)
»	11.5	0.614; 0.628	(0.621)
2	20.0	0.780; 0.792	(0.786)
»	11.7	0.622; 0.630; 0.614	(0.622)
1	20.1	0.780; 0.782; 0.775	(0.779)
»	11.7	0.623; 0.616; 0.635; 0.612	(0.622)
0.5	20.1	0.800; 0.778; 0.770; 0.788	(0.784)
»	11.7	0.623; 0.615; 0.620	(0.620)
0.25	20.1	0.802; 0.793; 0.796; 0.793	(0.796)
»	11.7	0.623; 0.628; 0.630	(0.628)
0.1	20.1	0.805; 0.809; 0.806	(0.806)
»	11.7	0.638; 0.644; 0.640	(0.641)

Vad resultaten av de enskilda försöken vidkomma, överens-
stämde dessa sinsemellan rätt väl för alla utspädda lösningar.
Men vid de mest koncentrerade 6- och 4-normala uppträdde
större differenser och särskilt hos kloridlösningarna var salt-
fördelningen ej fullt normal, tydande på inverkan av störingar
troligen förorsakade av utspädningsvärmets, vilket ju hos klori-
den antager betydande värden.

Om man med tillhjälp av de erhållna värdena på diffusions-
koefficienterna söker utröna temperaturens inverkan på dif-
fusionshastigheten, kommer man till temperaturkoefficienter,
vilka äro ungef. 0.03. För omräkning till 20° har använts för
magnesiumkloridlösningarna $\alpha = 0.029$ och för nitratlösning-
arna $\alpha = 0.030$. Då erhålles följande tabell för 20°. $D_{\infty 20^\circ}$
betecknar de enligt *Nernst* beräknade koefficientvärdena vid
oändlig utspädning och under förutsättning att ionrörligheterna
vid 18° äro $\frac{1}{2} Mg = 45$, $Cl = 65.5$ och $NO_3 = 61.7$.

		D_{20°						$D_{\infty 20^\circ}$	
n		6	4	2	1	0.5	0.25	0.1	
MgCl ₂		0.805	0.792	0.786	0.785	0.787	0.806	0.825	1.204
Mg(NO ₃) ₂			0.786	0.782	0.777	0.778	0.789	0.802	1.175

Efterföljande diffusionskurvor äro konstruerade med lösning-
arnas koncentrationer i ekv. normalitet som abskissor och mot-
svarande diffusionskoefficienter som ordinator.



Diffusionsförsöken med MgCl₂ och Mg(NO₃)₂ utvisa sålunda
att koefficientvärdena förändras mycket litet med stigande
eller fallande salthalt. I synnerhet inom intervallen 2- till 0.5-n
lösningar äro de nästan konstanta och vid 20° för det förra salt-
tet 0.79 och för det senare 0.78. Kloriden har sålunda blott obe-
tydligt högre diffusibilitet än nitraten. Detta överensstämmer
även med deras dissociations- och fluiditetsförhållanden. Nitra-
tet har ju t. o. m. något mindre inre friktion än kloriden.

Inom området 2- till 0.5-n lösningar framträder även för
vardera saltet ett minimivärde på diffusionskoefficienten, enär

denna stiger något även åt den koncentrerade sidan till. Detta överensstämmer med ifrågavarande lösningars aktivitetsförhållanden. Vi finna av talen å sid. att även aktivitetskoefficienten för vardera saltet genomgår ett minimivärde vid m ungef. = 0.5, men att förändringen av koefficientvärdena för övrigt är rätt obetydlig inom en betydande konc. intervall mellan $m = 0.1$ och $m = 1$. Först för $m = 3$ finna vi för γ -värdet en avsevärd stegring hos magnesiumnitratet. De här undersökta magnesiumsaltlösningarnas diffusion överensstämmer sålunda med deras fys.kem. förhållanden för övrigt.

Deutsches Referat.

Die Hydrodiffusion der Magnesiumchlorid- und Magnesiumnitratlösungen sind bei zwei Wärmegraden und innerhalb eines bedeutenden Konzentrationsintervalles untersucht worden. Die Ergebnisse stimmen mit übrigen phys. chem. Verhältnissen dieser Salzlösungen gut überein.

Helsingfors, Univ. fys.kem. laboratorium.

Ramaneffekt och molekylstruktur.

Av

Lennart Simons.

I februari 1928 noterade den indiske fysikern Sir Chandrasakara Venkata Raman i Indian Journal of Physics upptäckten av en ny optisk effekt. En substans belyses med monokromatiskt ljus och spridningsljuset observeras från sidan. Vanligen användes en kvicksilverlampa som ljuskälla. Kviksilverlampan har flere förtjänster: den fungerar säkert, är billig i drift och giver några få starka linjer i det synliga spektrum, speciellt en stark i blått (4358 Å) och en stark i violett (4047 Å).

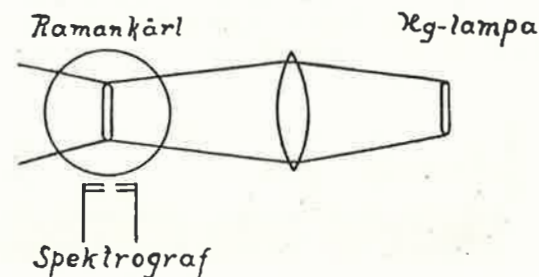


Fig. 1. Ramans experimentella anordning.

Det väsentligaste i försöksanordningen vid reproducerande av denna effekt torde framgå av fig. 1, som visar Ramans ursprungliga experimentella anordning för vätskor. Analyssubstansen placeras i en sfärisk kolv. Kviksilverbåglampans strålning koncentreras med tillhjälp av en lins i den spridande substansen och den uppkomna ljuskäglan avbildas med en akromatisk lins på spektrografens spalt. De båda linsernas optiska axlar stå därvid vinkelrätt mot varandra.

Att även den klaraste substans sprider en del av det instrålade ljuset åt sidan, är sedan länge en bekant företeelse, som går under namn av tyndalleffekt. En ljusstråle i tomrum kan ej observeras i någon annan riktning än fortplantningsriktningen. Den bekanta företeelse, som består i att solstrålar, som falla ge-

nom en liten öppning i ett mörkt rum, kunna iakttagas på sin väg från sidan, beror på ljusets spridning av små, i luften suspenderade dammpartiklar. Detta spridningsljus kallas tyndallstrålning. Tyndalleffekten uppträder även i fullkomligt dammfri luft, överhuvud i gaser och i optiskt klara och genomskinliga flytande och fasta kroppar, blott mycket svagare. Vid alla dessa medier spelas dammpartiklarnas roll av molekylerna själva, och intensiteten blir liten på grund av att de spridande ytornas tvärsnitt avtaga. Blott om skiktjockleken blir stor såsom t. ex. vid spridningen av solljuset i jordens atmosfär erhåller även tyndallstrålningen stor intensitet även om tätheten är liten. Härpå grundar sig *Rayleighs* förklaring till himmelns diffusa strålning: skulle ej solstrålningen spridas i luften åt alla håll, skulle himmeln även vid starkt solsken förefalla kolsvart, och solen skulle avspegla sig som en odrägligt ljus skiva på en mörk bakgrund.

Ända till Ramans upptäckt var man av den åsikten, att det diffusa spridningsljuset från optiskt klara medier hade samma spektrala sammansättning som det infallande primärljuset, det erregerande ljuset. Blott intensitetsfördelningen vore en annan. Intensiteten av spridningsljuset avtager som bekant med fjärde potensen av våglängden. Därför blir himmelns strålning blå. Det var Raman förbehållet att visa att spridningsljuset har annan sammansättning än det infallande ljuset.

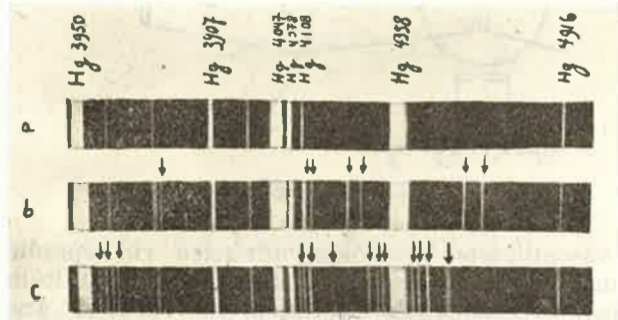


Fig. 2. a = Hg-spektrum; b = ramanspektrum av C_6H_6 , c = dito av CCl_4 . Exp. tid 5 min. Fysikum 1931. Zeisspektrograf med ljusstyrkan 1:1.8.

I följande fig. 2 a se vi först primärljusets spektrum, medan fig. 2 b och 2 c visa ramanspektra av benzol resp. koltetraklorid. Ramanlinjerna, som äro förskjutna i förhållande till tyndallinjerna, äro utmärkta med pilar. Dessa spektra ha tagits i Laboratorium för tillämpad fysik med en ljusstark Zeisspektrograf och en expositionstid av 5 minuter.

Fig. 3 är en grafisk framställning av ett ramanspektrum. Består det infallande ljuset av en monokromatisk linje A, så beledsagas den i spridningsspektrum av ett antal förskjutningslinjer eller drabanter $a_1, a_2, \dots, a_1, a_2, \dots$, vilka ha dels större, dels mindre våglängder än densamma. Varje ny primärlinje B är omgiven av en ny grupp av drabanter $b_1, b_2, \dots, b_1, \dots$, som, ifall hela spektrum är ritat i frekvensmått, är en exakt bild av det första spektrum, såväl vad avståndet mellan drabanterna som förhållandet mel-

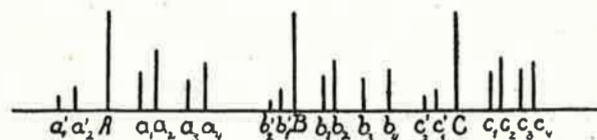


Fig. 3. Schematisk framställning av ett ramanspektrum.

lan linjernas intensiteter vidkommer. Frekvensdifferenserna $\nu = A - a_1, A - a_2, \dots$ äro exakt lika med differenserna $B - b_1, B - b_2, \dots$ eller $C - c_1, C - c_2, \dots$ o. s. v. Även inom en till en primärlinje hörande drabantgrupp t. ex. A finnas frekvensdifferenser, som äro lika stora. Vi ha nämligen $A - a_1 = a_1' - A, A - a_2 = a_2' - A$ o. s. v. De motsvarande drabanterna inom samma grupp ligga sålunda spegellik i avseende å primärlinjen. Intensitetsfördelningen på vardera sidan om en primärlinje är däremot alldeles olika: medan det icke råder något samband mellan intensiteterna av de på varandra följande linjerna, som äro förskjutna mot längre våglängder de s. k. Stokes'ka linjerna, så avtaga intensiteterna av de anti-Stokes'ka linjerna med växande värden på frekvensdifferenserna. Med ett ämnes ramanfrekvenser menas ramanlinjernas förskjutningar ($A - a_1, A - a_2, \dots$), uttryckta i den i spektroskopien brukliga enheten vågtal (cm^{-1} , d. v. s. antalet svängningar per cm eller frekvensen dividerad med ljushastigheten). De säkert fastställda ramanfrekvenserna för benzol äro sålunda 605, 849, 992, 1178, 1584, 1607, 2947, 3047 3060 och $3185 cm^{-1}$.

Ramaneffekten kan närmast jämföras med compton-effekten. Vardera effekterna uppkomma vid växelverkan mellan strålning och materie. Vid compton-effekten träffar ett ljuskvantum en elektron och dess storlek minskas eller ökas, vid ramaneffekten träffar ett ljuskvantum en molekyl och även då minskas eller ökas det infallande ljuskvantums storlek. Så långt likheten. Vid compton-spridningen är minskningen eller ökningen av ljuskvantums storlek beroende av vinkeln mellan infalls- och utfallsriktningen. Elektronen upptager eller avger kinetisk energi. Vid ramanspridningen kan molekylerna ej upptaga eller

avgiva energi i form av kinetisk energi, detta emedan ett »synligt» ljuskvantums energi är så liten i jämförelse med molekylens massa, att »stöten» bleve fullkomligt elastisk, vilket en räkning övertygande visar. Ljuskvantums förändringar vid ramanspridningen beror enbart på molekylens beskaffenhet. Ljuskvantums storlek ökas eller minskas med vissa för molekylens specifika energibelopp.

Energiförändringarna i molekylerna äro av tre slag. De minsta energiförändringarna uppkomma vid molekylens rotationer runt tyngdpunkten. Därefter större äro de energiförändringar, som härröra av att delar av molekylerna utföra svängningsrörelser mot varandra. Störst äro de förändringar, som åstadkommas av elektronsprång. Molekylerna kan sålunda betraktas som en stor atom med flere elektronnivåer, som en oscillator och slutligen som en rotator. Självfallet äro alla energiförändringarna underkastade kvantiseringsvillkor. De erhållna spektra äro dels rena rotations-, svängnings- och elektronspektra, dels superpositioner av dessa. Både rotations- och oscillationspektra samt deras superposition, rotationssvängningspektra, falla i det ultraröda området, vilket tekniskt sett som bekant är svårt att undersöka.

Molekylerna upptager eller avger som nämnts vid ramanstrålningen vissa diskreta energibelopp, vilka äro karaktäristiska för den spridande molekylerna. Dessa belopp stå tydligen i samband med förändringarna i rotationssvängnings- och elektronenergierna. I själva verket har man likheten

$$h\nu_R = h\nu_0 \pm h\nu_\mu,$$

där ν_0 är det infallande ljusets frekvens, ν_R är ramanfrekvensen och ν_μ en frekvens, som är karaktäristisk för molekylerna och är identisk med någon av molekylens egensvängningsfrekvenser. Negativt eller positivt förtecken gäller beroende på om det uppkommer Stokes' eller anti-Stokes' ramanlinjer.

Ramaneffekten erbjuder sålunda ett bekvämt hjälpmedel att undersöka molekylernas inre svängningar, vilkas frekvenser falla i det tekniskt sett svåråtkomliga ultraröda spektrum. Genom en egendomlig mekanism komma molekylernas egensvängningar att kombineras med det infallande ljusets frekvenser och kunna följaktligen bekvämt studeras i synliga spektrum.

Upptäckten av ramanstrålningen har sålunda öppnat ett nytt kapitel i spektroskopien. Som ett bevis på den iver, med vilken man kastat sig över detta nya område må nämnas att sedan Ramans första meddelande i februari 1928 tills dato utkommit c:a 900 arbeten behandlande den nya effekten, eller nästan ett dussin per månad. C:a 2,000 ramanspektra ha publicerats och c:a 1,000 olika molekylformer mer eller mindre entydigt fastslagits.

Upptäckten av ramanstrålningen utgör på sitt sätt ett glänsande bevis på de moderna fysikaliska teoriernas storslagethet. Effekten var sålunda redan 1923 teoretiskt förutsagd av A. Smekal och beräknades enligt kvantumteoretiskt betraktelsesätt av *Kramers* och *Heisenberg* 1925. Oberoende av dessa har *J. Cabannes* i Montpelier på grund av enkla klassiska föreställningar experimentellt försökt finna denna företeelse, men arbetat blott med gaser, vid vilka de experimentella svårigheterna till följd av de små tätheterna äro mycket stora och därför icke lyckats. Slutligen hade *Landsberg* och *Mandelstam* i Sovjetryssland arbetat på samma uppgift och uppnått positiva resultat i kristaller kort efter Raman.

Ramaneffekten intager en särställning bland de under senaste åren gjorda upptäckterna. Den föreställer en elementär företeelse. Det faktum, att ett godtyckligt medium kan utsända en spridningsstrålning åt sidan, som har annan sammansättning än det infallande ljuset, hade lika väl kunnat upptäckas tio eller tjugo år tidigare. Påvisandet av ramaneffekten fordrar inga större experimentella hjälpmedel, så att det ej är någon omöjlighet att i ett välförsett laboratorium på en dag göra fotografier av ramanspektra. Fenomenet benämndes av Pringsheim i Berlin i en första orienterande artikel i *Naturwissenschaften* *ramaneffekt*, senare har *Kohlrausch* i Graz i sin redan klassiskt vordna bok om densamma infört namnet Smekal-Raman-effekt, ryssar föredraga åter att helt enkelt kalla ramanstrålningen med det sakliga namnet spridnings- och kombinationsstrålning, poängterande sin anpart i upptäckten genom att till en viss grad taga äran av indierna.

Vilka kunskaper om molekylerna erhålla vi genom ramaneffekten? Ja, vi erhålla deras »kärnsvängningsspektra», d. v. s. inbegreppet av alla de frekvenser, som kunna uppträda i en molekyl vid atomernas svängningar. Det är just det svängningsspektrum, som man kan erhålla genom absorptionsobservationer i ultrarött och ultraviolett.

Nobelpriset i fysik för 1930 tilldelades således ej av ringa anledning åt Calcutta-professorn Raman. Det är redan fullt bevisat att molekylforskningen, speciellt utforskningen av de fleratomiga organiska molekylerna tack vare Ramans upptäckt står inför ett nytt utvecklingsskede. För att göra det förstående måste vi först påvisa betydelsen av den exakta kännedomen om svängningsspektrum för molekylproblemet.

Svängningsspektra.

Varje molekyl består av ett bestämt antal lika eller olika atomer, mellan vilka förekomma repellerande och attraherande krafter, som parvis verka mellan varandra och sörja

för att atomerna i vilotillståndet intaga vissa jämviktslägen, till vilka de återgå vid störning efter pendlande hit och dit. Ett sådant system kan tänkas ha en modell av i rummen belägna masspunkter, som äro förbundna med varandra med lämpliga fjädrar och som hållas i ett definierat jämviktsläge. Olika rymdmodeller ha olika svängningsrörelser, vilkas antal på ett enkelt sätt beror av antalet av de i svängningsrörelsen deltagande masspunkterna. Svängningstempot av de möjliga rörelseformerna, frekvensen, är i allmänhet olika och beror av antalet och massan av de deltagande atomerna, av deras rymdkonfiguration och av de tillbakadrivande krafter, som uppträda vid störning av jämviktsläget, alltså vid svängningsrörelsen. Av dessa bestämningsstycken äro vanligen redan några noggrant kända: genom kemien känna vi t. ex. för isopropylalkoholens molekyl icke blott genom bruttoformeln C_3H_8O antalet och massan av de molekylens uppbyggande atomerna och genom strukturformeln $HO \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ anordningen av atomerna och ordningsföljden av deras ömsesidiga bindningar, utan i kemien göres även vissa kvalitativa påståenden om anordningen i rummen av atomerna. Så skola riktningarna från kolet till dess fyra substituenten ungefär sammanfalla med riktningarna från tyngdpunkten av en reguljär tetraeder till dess fyra hörn.

Denna sistnämnda uppgift om rymdanordningen är kvalitativ, och det saknas h. o. h. hållpunkter om kraftförhållandena. Huru skola vi erhålla kunskap om dessa? Svaret erhålla vi genom tydning av molekylens svängningsspektrum. Svängningsspektrum avspeglar såväl rymdanordning som kraftförhållanden och detta helt *kvantitativt*. Om lät oss säga, endast för att taga ett exempel, vid övergång från isopropylalkohol till isopropylklorid $C_3H_7 \cdot Cl$ substitutionen av en Cl-atom i st. f. en hydroxylgrupp OH skulle framkalla ändringar i molekylbyggnaden, i kraftförhållanden eller i rymdkonfigurationen (t. ex. en liten förändring av valensvinkeln), så skulle en jämförelse av vardera ämnets molekylspektra kvalitativt visa denna förändring och genom räkning måste denna förändring kvantitativt kunna bestämmas. Den fullständiga förklaringen av svängningsspektra, det definitiva återförandet av antal och läge och övriga egenskaper av samtliga spektrallinjer på molekylens byggnad måste därför giva en kvantitativ kunskap om molekylens, som vida överträffar våra nuvarande kunskaper. Denna slutgiltiga tydning, såsom man säger tillordning av linjerna till sina molekylsvängningar, är därför det första och det sista målet i molekylspektroskopien.

Lika eftersträvansvärt som detta mål är, lika svårt är det att nå detsamma. Väl veta vi, att det hos en bestämd molekyl med känd kemisk formel måste finnas en bestämd kombina-

tion av rymdanordning och kraftfält, ur vilken dess molekylspektrum utan vidare framgår. Att bland det särskilt för fleratomiga molekyler i allmänhet stora antal av möjliga och sannolika kombinationer finna den riktiga, som giver chiffret till utläsning av den detaljerade spektrala underrättelsen från molekylens inre, detta är en uppgift, som förefaller nästan olösbar på direkt väg.

Det finns väl knappast flere än en möjlighet att nå målet att finna det kvantitativa sambandet mellan molekylspektrum och molekylbyggnad, nämligen att först söka de kvalitativa sambanden med tillhjälp av ett stort och systematiskt varierat, jämförbart och tillräckligt noggrant experimentellt material och sedan genom syntes få det kvantitativa sambandet. Erhållandet av detta breda och tillförlitliga experimentella material kunde av orsaker, som jag nämnt, ej erhållas med ultraröd-spektroskopi, dess metoder äro för mödosamma och resultaten bli inte tillräckligt exakta. Först i ramaneffekten ha vi fått en arbetsmetod, som är tillräckligt enkel och noggrann för att säkerställa ett framgångsrikt genomförande av denna experimentella uppgift.

Sedan jag framlagt denna kvalitativa orientering i sammanhanget mellan spektrum och molekylbyggnad, skall jag nämna några frågor, till vilka ramaneffekten lämnat bidrag.

För framgångsrik lösning av ett stort antal bindings- och strukturproblem i den organiska kemien finnes redan många belägg. På samma sätt har ramaneffekten visat sig ägnad för undersökning av strukturen av oorganiska molekyler och kristaller. Utan att göra de andra metoderna för strukturbestämning överflödiga, bli resultaten av röntgen-, elektroninterferens- och ultraröd analys bekräftade genom ramaneffekten.

Man har redan sysslat med ett otal problem: ramanfrekvensernas beroende av aggregationstillstånd, påvisande av mellan-

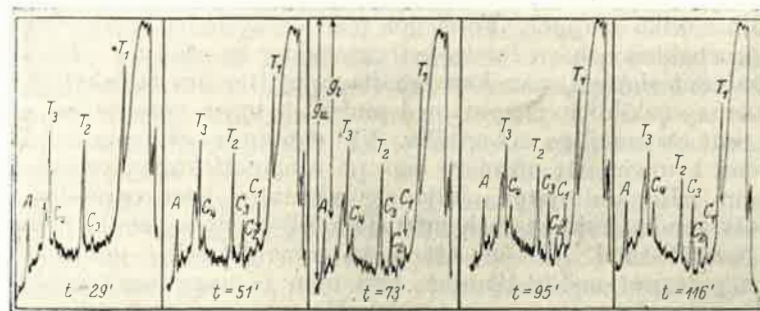


Fig. 4. Påvisande av isomerisation (transform \rightarrow cis- transform) med ramaneffekten.

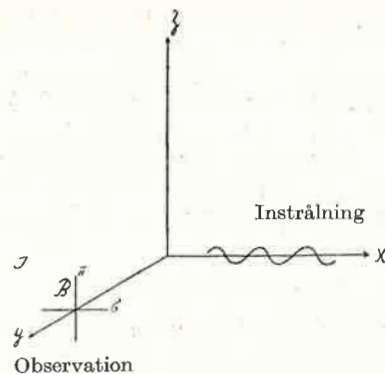
molekyler, dissociation, man har tagit ramanspektra av tungt och vanligt vatten, av oktaedermolekyler, av diamanter, man har undersökt kristallgittersvängningar o s. v., kort och gott de problem, åt vilka ramaneffekten lämnar bidrag, äro så många att det ej ens är möjligt att här nämna dem alla.

För att nämna ett bland dessa må jag påpeka att raman-effekten även använts som analytiskt hjälpmedel i kemien. Undersökningsmetoden har den fördelen, att den kan ske utan kemiska ingrepp och överträffar andra fysikaliska metoder, vid vilka såsom t. ex. vid kerreffekt, refraktion, dipolmoment o. s. v., blott molekylens integrala egenskaper kunna mätas. Så t. ex. yttrar sig närvaron av molekyler med C = C-dubbelbindningar icke som vid refraktionen som en av alla möjliga orsaker beroende störning av ett väntat värde, utan som upp-trädande av en väldefinierad linje, vars frekvens ger oss en uppfattning om dubbelbindningens placering i molekylerna, och vars intensitet tillåter en bestämning av mängden av den omättade blandningen. Man kan även följa med tillståndsförändringar i molekylerna, vilket fig. 4 visar. I de förberedande försöken bestämdes vilka ramanfrekvenser som tillhöra transformen T resp. cisformen C i dibrommetan $Br \cdot H \cdot C = C \cdot H \cdot Br$; då de rena formerna ej äro stabila, måste fotograferingarna av ramanspektra ske i alkohollösningar. Den homogena transformen placerades i en ljusstark ramanapparat, med vilken spektra kunde tagas med 2 minuters expositionstid. Den pågående förändringen till cis-trans-blandning s. a. s. filmades sedan och linjerna fotometerades. Man ser av fotometerkurvorna, att de till transformen hörande linjernas intensitet av-tager, medan de till cisformen hörande linjernas intensitet till-tager.

Kort översikt av metodiken.

När det gäller att komma underfund med sambandet mellan svängningsspektrum och molekylbyggnad måste man skrida fram i olika etapper. Först gör man en systematik av svängningsspektra och en första betraktelse av de samma. Därvid visar det sig, att man kan erhålla uppgifter om molekylbyggnadens enskildheter, som med andra metoder vore svåra, om ej rent av omöjliga att erhålla. Vid den andra etappen är man sedan tvungen att närmare ingå på ramaneffektens fysikaliska natur. Ramanlinjerna skilja sig nämligen från varandra ej blott genom frekvens och intensitet, utan också genom polarisationstillstånd. Genom att mäta ramanlinjernas intensitets- och polarisationsförhållanden kan man få uppgifter om såväl svängningsformernas som molekylbyggnadens symmetriegenskaper. Ramanlinjernas polarisationsförhållande karaktäriseras av deras depolarisationsgrader.

Fig. 5.



För att klargöra begreppet depolarisationsgrad må vi betrakta fig. 5. Det erregierande ljuset kommer i x-riktningen och träffar i O den spridande molekylerna. Spridningsljuset observeras i y-riktningen, t. ex. i punkten B. Ramanstrålningen sönderdelas spektralt i punkten B och undersökes även med avseende å polarisationen, d. v. s. det släppes genom lämpliga analysatorer (en nikol eller någon annan analysator) ena gången så, att spridningsljusets elektriska vektor svänger i yx-planet (intensiteten = σ), den andra gången i yz-planet

(intensiteten = π). Intensitetsförhållandet $\rho = \frac{\sigma}{\pi}$ kallas depolarisationsgrad. En ramanlinje med depolarisationsgraden $\rho = 0$ säges vara fullständigt polariserad, en med $\rho = \frac{6}{7} \sim 87\%$

fullständigt depolariserad; högre ρ -värden än $6/7$ förekomma ej. Frågeställningen är nu: Vilka egenskaper skall en molekyl ha för att den skall utföra svängningar, som antingen ej alls uppträda i ramaneffekten, eller äro polariserade ($\rho < 6/7$) eller äro fullständigt depolariserade ($\rho = 6/7$). Vi kunna här icke ingå på de kvantumteoretiska härledningarna av sammanhanget, vi konstatera blott, att ramanlinjernas polarisationstillstånd står i samband med såväl svängningsformerna som molekylkonfigurationens symmetriegenskaper och påpeka att polariserade ramanlinjer måste tillhöra symmetriska svängningar, vilket i själva verket är lätt förstäeligt.

Den sista etappen visar huru ramanfrekvensernas storlek står i ett entydigt förhållande till molekylegenskaperna, anordningen av atomerna i rymden och de rådande kraftförhållandena. Även här behöver man ej förkunskaper, som erhållits enligt kemiska metoder om molekylkonstitutionen utan man härleder ur molekylens ramanspektrum bestämda egenskaper hos molekylbyggnaden.

Sedan jag nu skisserat de olika etapperna i metoden att med tillhjälp av svängningsspektra angripa problemet om molekylernas byggnad, skall jag i korthet försöka behandla ett problem, nämligen problemet om benzolens struktur. Det är svårt att träffa val av exempel i den stora mångfalden av undersökta strukturproblem. Jag väljer benzolstrukturen huvudsakligast därför att jag själv på senaste tid sysslat med problemet att tillordna benzolens ramanfrekvenser till sina motsvarande molekylsvängningar.

Benzolstruktur.

Det är ett egendomligt faktum, att man ej tills dato är enig om benzolens struktur, och detta, trots att det rör sig om en relativt enkel kropp med bruttoformeln C_6H_6 , och om en förening, som utgör grundbeståndsdelen av de oerhört talrika »aromatiska föreningarna», vidare trots att benzol hör till de bäst undersökta och bäst bekanta ämnen och trots att man sedan nästan 100 år använt det största skarpsinne för att få slutgiltiga strukturbevis.

Ingen av de hittills använda metoderna ha varit i stånd att giva fullständigt omotsägbara bevis, vare sig kemiska eller fysikaliska metoder. Och det något egendomliga tillstånd har inträtt, att berömda kemister ha företrätt en ståndpunkt beträffande benzolens struktur som de ansett som den enda möjliga, medan andra berömda kemister förkastat denna ståndpunkt och knappast ansett den överhuvudtaget diskutabel. Därför är det motiverat, om ej anspråkslöst, att fråga sig, om ej benzolernas svängningsspektra trots denna forskningsgrens ungdom kunna giva ett, låt vara tills vidare rätt litet bidrag till lösningen av detta grundläggande och omstridda problem och på så sätt väcka forskningen på denna punkt till ett nytt liv.

Man torde träffa det väsentligaste, om man inskränker de närmast ifrågakommande möjligheterna för strukturen av den — det antagandet utgå vi från som självklart — ringformiga benzolmolekylen till två, till »Kekulé-formen» A och till den »utjämnade formen» B. I fig. 6 finna vi dessa modeller, i den övre med kemiens strecksymboler, i den undre med elektronformulering. A och B skilja sig framför allt därigenom, att i Kekulé-formen äro de den egentliga »benzol kärnan» bildande C-atomerna förbundna alternerande med dubbel- och enkelbindningar, medan i formen B äro bindningarna alla lika. Detta åskådliggöres vid streckformuleringen genom införande av en s. a. s. $1\frac{1}{2}$ -faldig bindning ----- , vid elektronformuleringen genom en fullkomligt symmetrisk fördelning av bindningselektronerna, av vilka fyra höra till varje C-atom och en till varje H-atom.

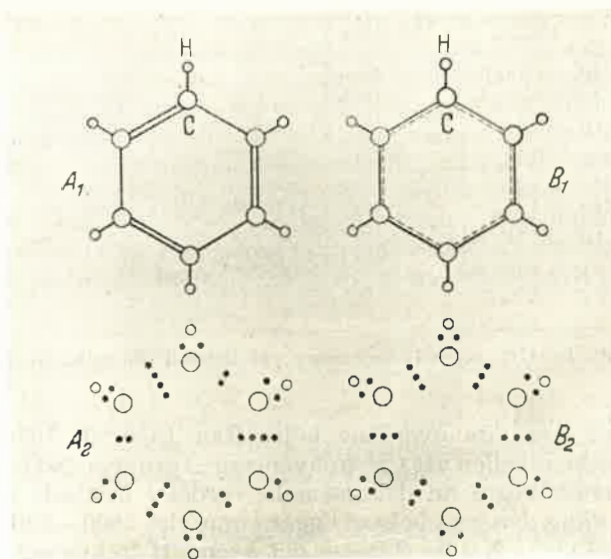


Fig. 6. Benzolmodeller: A Kekuléform, B utjämnad form både med strecksymboler och elektronformulering.

Om man ej tager depolarisationsgraderna av ramanlinjerna med att börja med, så erhålles upplysning om benzolstrukturen genom att jämföra benzolliknande ämnens ramanspektra. I föreliggande fall har man först att undersöka frågan om förekomsten av $C=C$ —dubbelbindning i benzolmolekylen. Närmast följande utläggning må illustrera förfarandet, som använts av *Kohlrausch* i Graz.

De karakteristiska frekvenserna för gruppen $>C=CH-$

Denna grupp måste å ena sidan tillordnas en till $C=C$ —dubbelbindningen hörande frekvens, å andra sidan $C-H$ —frekvenser, vilkas antal beror på huru många fria valensställen av $>C=C<$ äro besatta med H-atomer. Man erhåller en orientering av dessa karakteristiska frekvenser vid betraktande av tab. 1, i vilken vi påträffa hithörande ramanfrekvenser av några lämpligt utvalda molekyler, som ha blott en isolerad $C=C$ —bindning.

Genom att systematiskt substituera de fyra kloratomerna i tetrakloretylen (N:o 1) med H-atomer få vi etylen $H_2C=CH_2$ (N:o 5), vid fortsatt substitution av H-atomerna med alkylgrupper R (t. ex. $R=CH_3$) kommer man till tetrametyletylen $R_2C=CR_2$ (N:o 9). Tabellen visar att $C=C$ —frekvensen

	Substans	C = C	CH i C = CH	
1	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$	1570	—	
2	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{Cl}$	1586	3082 (st)	
3	$\text{Cl} \cdot \text{HC} = \text{CH} \cdot \text{Cl}$	trans	1578	3077 (st) 3141 (s)
		cis	1584	3080 (st) 3101 (s)
4	$\text{CHCl} = \text{CH}_2$	1608	3036 (st)	3134 (st)
5	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	1620	3000 (st)	3080 (m)
6	$\text{RHC} = \text{CH}_2$	1647	3007 (st)	3086 (m)
7	$\text{R} \cdot \text{HC} = \text{CH} \cdot \text{R}$	cis	1659	?
		trans	1674	?
8	$\text{R}_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{R}$	1676	3055 (s)	
9	$\text{R}_2\text{C} = \text{CR}_2$	1676	—	

Tab. 1. C=C- och CH-frekvenser vid isolerad dubbelbindning.

vid denna gradvisa övergång höjes från 1570 till 1676 cm^{-1} . Vidare visar tabellen att CH-frekvenserna i gruppen $>\text{C} = \text{CH}$ — äro avsevärt högre än det normala värdet i mättade föreningar, vid vilka den som bekant ligger i området 2800—3000 cm^{-1} . För molekyler i N:o 6—9 finnes det även CH-frekvenser i detta område, som höra till substituenten R.

Resultatet av detta och flere andra här icke uppräknade ramanspektra är alltså: för gruppen $>\text{C} = \text{CH}$ — finnes för det första en C = C — valensfrekvens i området 1570—1670 och för det andra höjda CH-valensfrekvenser i området 3000—3100 cm^{-1} .

Benzol och dess derivat giva ramanspektra, som innehålla en frekvens omkring 1600 cm^{-1} och såvida ej alla H-atomer äro substituerade en frekvens vid 3050 cm^{-1} . Detta är just vad man har att vänta enligt vår visade tabell, om i benzolringen finnes som Kekulé-formeln kräver konfigurationen $>\text{C} = \text{CH}$ —.

De karaktäristiska frekvenserna för gruppen $>\text{C} = \text{CH} - \text{HC} = \text{C} <$.

Mot den föregående slutledningen kan man göra flere invändningar. För det första den invändningen, att man ej är berättigad att jämföra svängningsspektra vid den isolerade dubbelbindningen med desamma vid den konjugerade dubbelbindningen $\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C}$, vilken konfiguration föreläge hos benzolringen. Denna invändning torde främst göras av kemister, emedan en sådan konjugerad dubbelbindning reagerar helt annorlunda än en isolerad, kanske även därför att den kumulerade dubbelbindningen $\text{C} = \text{C} = \text{C}$ i själva verket förhåller sig helt annorlunda i svängningsspektrum än den isolerade. Men här komma fysikaliska genmälen. En jämförelse av tab. 2

med föregående tabell visar, att någon väsentlig skillnad ej existerar för den öppna konjugerade keden med avseende å C = C — och CH — bindningarna i spektralt hänseende.

Detta är ett intressant sakförhållande. Den fysikaliska orsak, som är utslagsgivande för storleken av dessa s. k. »inre» frekvenser är om ej helt och hållet så i alla fall nästan densamma för C = C — dubbelbindningar i isolerad ställning som vid konjugation av två C = C — dubbelbindningar. Om därför i det konjugerade fallet det kemiska förhållandet är ett annat, så kan det knappast bero på en ändring av bindningstillståndet.

Substans	C = C	CH i C = CH	
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{HC} = \text{CH}_2$	1634	3000 (st)	3090 (m)
$(\text{H}_3\text{C}) \cdot \text{HC} = \text{CH} - \text{HC} = \text{CH}_2$	1646	2998 (st)	3089 (m)
$\text{H}_2\text{C} = \text{C} \cdot (\text{CH}_3) - \text{HC} = \text{CH}_2$	1636	3010 (st)	3083 (m)
$\text{H}_2\text{C} = \text{C} \cdot (\text{CH}_3) - (\text{H}_3\text{C}) \cdot \text{C} = \text{CH}_2$	1625	3007 (st)	3096 (st)

Tab. 2. C=C- och CH-frekvenser vid konjugerad dubbelbindning.

Lika litet behöver under sådana förhållanden den omständigheten, att den öppna konjugerade bindningen förhåller sig kemiskt annorlunda än den i benzolen ringformigt slutna konjugerade bindningen, utgöra en invändning mot Kekulé-formeln. Streckschematiseringen, som ursprungligen uppkommit för att symboliskt framställa C-atomens fyrvärdighet, giver visserligen, såsom studiet av ramanspektra visar, en fullständigt riktig kunskap om storleken av bindingsfastheten av C — C, C = C, C ≡ C- bindningarna, vilken i sin tur bestämmer ramanspektrernas storlek, alltså bindningens fysikaliska tillstånd, men säger intet slutgiltigt om förhållandet gentemot kemiska ingrepp, vilket förhållande även beror av andra faktorer.

Ringbildningens verkan.

Man kunde vidare göra den nära till hands liggande invändningen, att uppträdandet av benzolfrekvensen 1600 icke beror på närvaron av dubbelbindningar utan på ringbildning.

Genom ringbildningen kunde måhända inträda en sådan förstärkning av C — C — keden, att även 1 ½-faldiga, ja t. o. m. enkla C — C — bindningar skulle leda till svängningar i frekvensområdet för dubbelbindningarna. För att granska denna invändning skola vi betrakta den grafiska framställningen av några lämpliga ämnens ramanspektra i fig. 7. I denna äro några övergångar från öppna till slutna keder framställda med avseende å den spektrala verkan i det oss intresserande frekvensområdet. Man kan avläsa ur figuren, att denna invändning ej

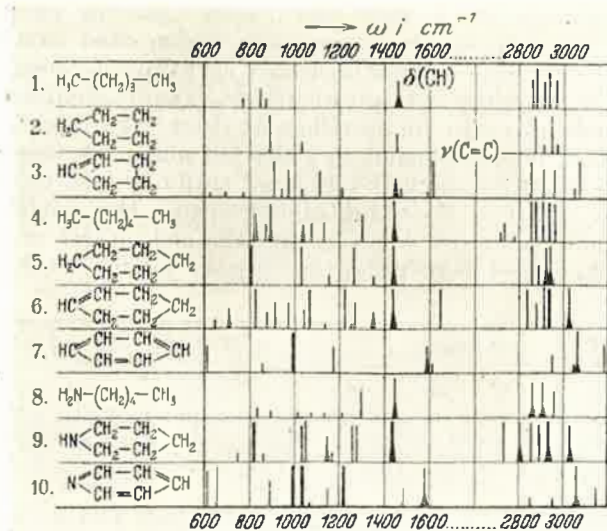


Fig. 7. Övergång ked → ring.

		ω (C = C)	
		X = Cl	X = CH ₃
C ₆ H ₆		1584 (3b), 1606(1)	
C ₆ H ₅ · X	1	1580 (7b)	1580 (1), 1603 (5b)
C ₆ H ₄ · X ₂	1, 2	1572 (8)	1584 (1), 1606 (5)
	1, 3	1572 (8)	1590 (1), 1612 (4b)
C ₆ H ₃ · X ₃	1, 4	1572 (7)	1575 (1), 1616 (6)
	1, 2, 4	1564 (8)	1567 (4), 1617 (7)
C ₆ H ₂ · X ₄	1, 3, 5	1563 (6)	1604 (6)
	1, 2, 3	1554 (2)	
C ₆ H · X ₅	1, 2, 4, 5	1563 (5)	1560 (4b), 1620 (5)
	1, 2, 3, 5	1558 (6b)	1572 (3), 1614 (7)
C ₆ X ₆	1, 2, 3, 4	1552 (8)	
	1, 2, 3, 4, 5	1553 (5b)	1572 (3), 1607 (1)
	1, 2, 3, 4, 5, 6	1503 (2b)	1565 (1b)

Tab. 3. ω (C = C) i substituerad benzol.

är riktig. Övergångarna pentan → cyklopentan (1 → 2), hexan → cyklohexan (4 → 5), amylamin → piperidin (8 → 9), alltså i allmänhet övergångar öppen ked → mättad ring verka inte någon principiell förändring av den spektrala typen. Först vid den mättade ringen med en eller flere dubbelbindningar, såsom vid cyklopentan N:o 3, cyklohexan N:o 6, vidare vid benzol N:o 7 och pyridin N:o 10 uppträda såväl de karaktäristiska linjerna i dubbelbindningarnas område vid c:a 1600 cm⁻¹ som de höjda CH-frekvenserna vid c:a 3050 cm⁻¹.

Amerikanare och indier ha tidigare gjort gällande, att benzolfrekvensen 1600 cm⁻¹ vore en CH-frekvens, emedan mättade föreningar ha visat sig ha s. k. deformationsfrekvenser för CH-bindningen ända till 1500 cm⁻¹ och omättade föreningar något högre. Att 1600 cm⁻¹ ej är en CH-frekvens kan bevisas genom ett experimentum crucis: man substituerar i tur och ordning samtliga sex H-atomer i benzolen genom andra atomer

	X'	Y = R · H ₂ C ·	Y = >C = CH ·	Y = C ₆ H ₅ ·
1	CO · OR	1734	1710	1717
2	CO · H	1719	1683	1689
3	CO · CH ₃	1710	1685	1677
4	CO · Y	1708	1668	1652
5	HC = CH ₂	1642	1634	1636
	1	2	3	4

Tab. 4. Inverkan på gruppen X' frekvens i molekyl Y · X.

eller grupper och påvisar att frekvensen 1600 bibehålles, också om ingen benzolisk CH-bindning förekommer i molekyl. Resultatet visar tab. 3. Utan att ingå på enskildheter se vi att den ifrågavarande linjen förekommer i klorbenzolerna något förskjutet mot mindre frekvensvärden, men försvinner ej ens i hexaklorbenzol.

Att benzolkärnan innehåller C = C — dubbelbindningar kan ännu stödas genom att visa att benzolkärnan har samma konstitutiva inverkan på substituenten som en närbelägen C = C — bindning. Man jämför för detta ändamål molekyltyperna R · H₂C · X, >C = CH · X och C₆H₅ · X, varvid X är en substituent med en bekant konstitutivt känslig gruppfrekvens och varvid den första av de nämnda molekyltyperna tjänar som jämförelse. I tab. 4 jämföres på de första raderna inflytandet på C = O —, på den femte på C = C —

frekvensen. Vi se att dessa frekvenser i monosubstituerat benzol visa samma sänkning gentemot »normalvärdet» i andra spalten som i molekyler av typen $>C = C \cdot H \cdot X$ i tredje kolumnen. Slutsatsen från samma verkan till samma orsak leder även i detta fall till existensen av $C = C -$ bindningar i benzol.

Om vi nu med stöd av dessa analogislut antaga, att benzolringen innehåller dubbelbindningar, så följer utan vidare att dessa måste vara konjugerade som i Kekulé-formen, enkel- och dubbelbindningar måste följa efter varandra. Betraktar man alltså ett diderivat i ortoställning, vid vilken de två H-atomerna vid två närliggande C-atomer äro substituerade, då äro fallen A och B i fig. 8 möjliga.

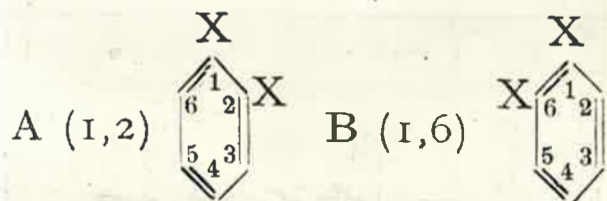


Fig. 8.

Frånser man från ad-hoc-antagandet om existensen av oscillerande dubbelbindningar, vid vilka dubbelbindningarna oscillerar och så snabbt byta plats, att A och B ej kunna åtskiljas från varandra, då förefinnas, emedan man hittills ej haft någon metod att påvisa existensen av två olika ortoderivat, två förklaringsmöjligheter: antingen skilja sig de båda molekylerna A och B så litet från varandra, att man med hittills tillbudsstående observations- och separeringsmetoder ej kan påvisa densamma eller så existerar blott en enda form.

Det intressanta i saken är nu att *Kohlbrausch* till en början ansåg sig löst detta problem. På grund av flere omständigheter i ramanspektra drog han den slutsatsen att substituenterna falla i ställningen A, alltså vänster och höger om en enkelbindning.

Vid närmare studium av c:a 300 benzolderivats ramanspektra kom han dock till den slutsatsen, att de antagna dubbelbindningarna icke entydigt kunde lokaliseras i förhållande till substitutionspunkterna likaså kom han underfund med att flere andra slutsatser om benzolstrukturen, som han till en början trott sig kunna draga och vilka här refererats, ej höllo streck.

Avsikten med min framställning har varit att giva en inblick i ramaneffektens metodik. Det är ingalunda onaturligt att metoden tillämpad på det gamla problemet benzolstruktur, ännu — vi böra komma ihåg att denna forskning pågått blott ett par tre år — ej givit fullkomligt entydiga resultat. Tvärtom.

En sammanfattning av det anförda om ramanmetodikens första etapp: vi arbeta med analogislut som förutsätta kännedom om strukturen av lämpliga jämförelsemolekyler, d. v. s. vi jämföra bestämda egenskaper i molekylspektra, i vårt fall ha vi jämfört molekylspektra av öppna mättade, resp. omättade keder med motsvarande egenskaper av spektra av benzol och dess derivat.

Slutresultatet angående den svårlösta frågan om benzolstrukturen har t. v. blivit:

benzolringen förhåller sig visserligen i flere avseenden, som om den innehölle $C=C$ -dubbelbindningar men ett mera djuppejlade studium av ett otal derivat har dock visat att många punkter tillåta tydningmöjligheter.

Denna första etapp förutsätter således kännedom om strukturen av vissa lämpliga jämförelsemolekyler. Från denna inskränkning göra vi oss fria under de två senare etapperna, vid den första av dem beakta vi ramanlinjernas intensitet och polarisationstillstånd och kunna då draga slutsatser om molekylbyggnadens och svängningsformernas symmetriegenskaper, vid den senare göres det kvantitativa sambandet mellan å ena sidan en definierad molekylbyggnad och andra sidan molekylens svängningsfrekvenser och antal. Av utrymmesbrist kunna vi här ej närmare ingå på dessa metoder utan måste nöja oss med att uppräknat några resultat — även nu hålla vi oss till benzolstrukturen.

Beräkning av svängningarnas frekvenser.

Ha vi en molekyl, som består av två atomer med massorna m_1 och m_2 , så förstå vi utan vidare att en sådan molekyl kan utföra en svängningsrörelse, longitudinella svängningar, vid vilka atomerna röra sig mot varandra i »valensriktningen». Förändras atomdistansen r_0 med beloppet x så uppträder en tillbakadrivande kraft $P = f \cdot x$. Svängningsfrekvensen beror av storleken på koefficienten f , som kort om gott kan kallas fjäderkraft. Antaga vi att den tvåatomiga molekylens svängningsrörelse beror på kvasi-elastiska krafter, så uttryckes förhållandet mellan svängningens frekvens ν , directionskraften f och molekylens reducerade massa μ av den mekaniska grundekvationen

$$v^2 = \text{konst.} \times \frac{f}{\mu} \left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right).$$

Denna ekvation kan även användas på tvåatomiga radikaler och atomgrupper, om det kan påvisas att de medsvängande massorna äro definierade och icke påverkas av molekylresten.

Går man över från tvåatomiga till treatomiga molekyler, så uppstår en principiell svårighet vid beräkningen av svängningsfrekvenserna: vi få ej blott lineära modeller utan även vinkelmodeller (t. ex. SH₂ har visat sig vara en sådan), som kunna utföra svängningar omkring ett stabilt jämviktsläge. För att upprätthålla ett stabilt viloläge är det ej tillräckligt med fjäderkrafter f i valensriktningen SH, utan det måste även finnas krafter, som stabilisera valensvinkeln (mellan SH-riktningarna i vårt fall). Om dessa sistnämnda krafter kan man göra olika antaganden, som för det mesta föra till likadana, men icke till samma slutsatser om sammanhanget mellan frekvensstorlek, krafter och rymdkonfiguration. Sålunda har Bjerrum 1914 räknat ut två typiska fall för en treatomig vinkelmodell, å ena sidan antog han, att alla ömsesidiga krafter mellan de tre atomerna äro centralkrafter och att sålunda H-atomerna i vårt fall påverka varandra med en svag fjäderkraft. Detta var ett centralkraftsystem. Å andra sidan förutsatte han, att blott i valensriktningarna SH verkar centralkraft och att stabiliteten av valensvinkeln erhålles genom en valensvinkelspänning, som motverkar förändringar av valensvinkeln och är en egenskap hos centralatomen S och icke beror av substituenterna H. Detta »valenskraftsystem» passar kemien utmärkt, men även centralkraftsystemet är enkelt och plausibelt.

Vi återgå nu till benzolstrukturen, för vilken jag vill nämna några resultat av räkningarna. Bosche och Manneback i Bryssel ha under antagande av ett valenskraftsystem uppställt formler för svängningsrörelser för en plan C₆-ring, som å ena sidan har trigonal symmetri med alternerande dubbel- och enkelbindningar och å andra sidan har hexagonal symmetri med utjämnade lika stora bindningar. Kohlrausch i Graz har i början av föregående år tillämpat de av dem funna svängningstypen och -formlerna på sina mättningsresultat vid benzol. På en grund av ramanlinjernas förhållande vid substitution av H, speciellt med deuterium (tungt väte), samt vidare med beaktande av ramanfrekvensernas antal, intensitetsförhållanden, depolarisationsgrader, vilka enligt teorien stå i ett entydigt förhållande till svängningstypernas och molekylens symmetriegenskaper, tillordnade Kohlrausch två av benzolens ramanfrekvenser, nämligen 992, 1600 och sedan den för derivaten specifika frekvensen 1000 cm⁻¹ till vissa bestämda svängningstyper. Utan

att närmare ingå på dessa tillordningar vill jag nämna att benzollinjen 992 cm⁻¹ tillordnas en symmetrisk pulsation av C-atomerna i radiell riktning därför att den framträder i raman-effekten ytterst kraftigt och är starkt polariserad.

Med de ovannämnda tillordningarna erhöi Kohlrausch för valensfjäderkraften i medeltal ett värde, vilket mycket noga överensstämmer med medeltalet av fjäderkrafterna vid en C-C-enkelbindning och en C=C-dubbelbindning. Detta talar sålunda på sitt sätt för utjämnad benzolmodell. Överensstämmelsen mellan beräknade och observerade värden var god, i synnerhet då man beaktar att räkningarna utgivas blott för halvt kvantitativa.

Bosche—Manneback ha sedan kompletterat sina beräkningar och oberoende av dem har Wilson i Amerika utfört beräkningar enligt en enklare metod för ett 12-mass-system C₆X₆, som ligger i ett plan och har hexagonal symmetri. Dessa beräkningar

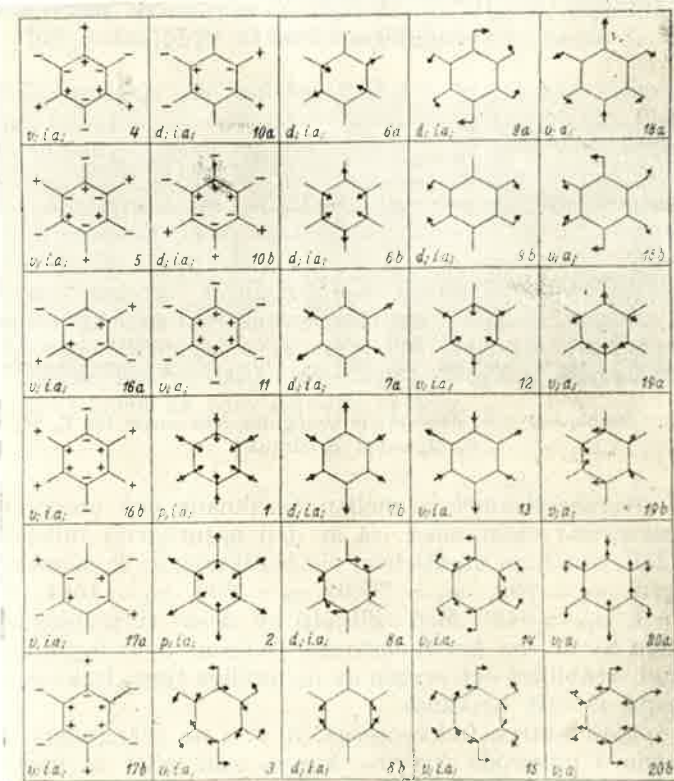


Fig. 9. Benzolens svängningsformer enligt Wilson: de med a och b betecknade formerna åstadkomma »Entartung» och giva samma frekvens.

äro utförda med användning av valenskraftsystem. Nu senast har *Kohlbrausch* använt de sålunda erhållna svängningsformerna och frekvensformlerna på benzolens ramanfrekvenser och icke nog härmed utan även på den tunga benzolens C_6D_6 's frekvenser.

De för ett sådant system möjliga svängningarna framgå av fig. 9. Utan att ingå på en närmare beskrivning av desamma vill jag nämna, att C_6H_6 's svängningar kunna uppdelas i tvenne huvudgrupper, CC-frekvenser, vid vilka H-atomerna svänga i fas med C-atomerna och CH-frekvenser, vid vilka H-atomerna svänga mot C-atomerna. Vid de förstnämnda svängningarna avtaga frekvensvärdena i medeltal med 3.7 % vid substitution av H med D, vilket även motsvarar en förändring av de svängande massorna från $C + H = 13$ till $C + D = 14$, som är

lika med $\sqrt{\frac{13}{14}}$. På samma sätt ändrar sig även den andra gruppen vid substitution, men nu är avtagandet kraftigare, 22.8 %, emedan H resp. D nu blir den ena svängningspartnern. Allt detta framgår av tab. 5, i vilken de beräknade frekvenserna finnas vid sidan av svängningsspektra för C_6H_6 och C_6D_6 .

Svängning	C_6H_6		C_6D_6		Svängning	C_6H_6		C_6D_6	
	ber.	obs.	ber.	obs.		ber.	obs.	ber.	obs.
ω_1 $\nu(CC)$ $\varrho < \frac{1}{2}$ i. a.	992	992	944	944	ω_{11} $\gamma(CH)$ v. a.	782	[670]	584	[?]
ω_2 $\nu(CH)$ $\varrho < \frac{1}{2}$ i. a.	3060	3060	2292	2292	ω_{12} $\delta(CC)$ v. i. a.	1000	—	948	—
ω_3 $\delta(CH)$ v. i. a.	1258	—	1058	—	ω_{13} $\nu(CH)$ v. i. a.	3056	—	2296	—
ω_4 $\gamma(CC)$ v. i. a.	?	—	?	—	ω_{14} $\nu(CC)$ v. i. a.	1852	—	1842	—
ω_5 $\gamma(CH)$ v. i. a.	?	—	?	—	ω_{15} $\delta(CH)$ v. i. a.	1094	—	838	—
ω_6 $\delta(CC)$ $\varrho = \frac{1}{2}$ i. a.	605	605	583	583	ω_{16} $\gamma(CC)$ v. i. a.	?	—	?	—
ω_7 $\nu(CH)$ $\varrho = \frac{1}{2}$ i. a.	3180	3047	2488	2265	ω_{17} $\gamma(CH)$ v. i. a.	?	—	?	—
ω_8 $\nu(CC)$ $\varrho = \frac{1}{2}$ i. a.	1584	1584	1550	1550	ω_{18} $\delta(CH)$ v. a.	984	[1025]	790	[797]
ω_9 $\delta(CH)$ $\varrho = \frac{1}{2}$ i. a.	1178	1178	867	867	ω_{19} $\nu(CC)$ v. a.	1503	[1477]	1418	[1439]
ω_{10} $\gamma(CH)$ $\varrho = \frac{1}{2}$ i. a.	849	849	666	666	ω_{20} $\nu(CH)$ v. a.	3058	[3075]	2298	[2294]

Tab. 5. Beräknade och observerade svängningsfrekvenser för C_6H_6 och C_6D_6 enligt Kohlbrausch.

Vad överensstämmelsen mellan beräknade och observerade frekvensvärden vidkommer, så är den naturligtvis fullständig för de fall, som man utgått från vid beräkning av konstanterna, nämligen $\omega_1 = 992$, $\omega_2 = 3060$, $\omega_6 = 605$, $\omega_8 = 1584$, $\omega_9 = 1178$ och $\omega_{10} = 849$. Med tillhjälp av dessa tillordningar erhöles fem av de sex kraftkonstanter Wilsons teori fordrade för systemets stabilitet och sexton av de möjliga tjugo frekvenserna kunde på så sätt beräknas.

De optiskt aktiva frekvenserna, d. v. s. de svängningar som framträda i ultraröda spektra, kunna som fallet är med ω_{18} , ω_{19} , ω_{20} i tab. 5 förutberäknas, vilket av *Kohlbrausch* anses som mycket beviskraftigt för teoriens riktighet.

Dessa räkningar äro alla utförda för en plan C_6 -ring och en plan C_6X_6 -ring, båda under förutsättning av utjämnade bindningar mellan C-atomerna och under antagande av ett valenskraftsystem. De goda överensstämmelserna med de experimentella värdena av ramanfrekvenserna tala för en utjämnad benzolring, i samma riktning tala även de resultat, till vilka jag kommit med användning av ett centralkraftsystem. Även de teoretiska betraktelserna över symmetri- och urvalsregler tala för hexagonal symmetri eller en utjämnad modell för benzolringen. Jag är dock rädd för att jag måste avstå från att här närmare ingå på dessa ävensom på mina räkningar, till vilka jag hoppas få återkomma i annat sammanhang.

Benzolstrukturens 100-åriga gåta är sålunda ingalunda ännu löst, men jag är övertygad om att forskningen de närmaste åren tack vare ramaneffekten skall föra lösningen av denna gåta om ej till slut så dock ett gott stycke framåt. Andra metoder äro uttömda, de ha sagt allt vad de kunna, men ramaneffekten har ännu ungdomens utvecklingsmöjligheter.

»Ramaneffekt och molekylstruktur» är ett synnerligen vidlyftigt forskningsområde, vars metoder jag har sökt klargöra. Om jag kunnat giva en föreställning om dem med mitt enda exempel, benzolstruktur, anser jag mig lyckats med min uppgift. Molekylspektra bilda ett icke blott utomordentligt problemrikt forskningsområde, som hittills är ytterst litet undersökt både med avseende å teori och experiment utan även ett synnerligen tacksamt sådant. Problemet blir allt mera invecklat, ju mera komplicerade molekylkomplexen äro. Det intressanta i alla dessa undersökningar är i varje fall det, att kemisterna tack vare ramaneffekten bli i stånd att betrakta molekylerna mera som dynamiska än som statiska system.

Framställning av några β -diketopiperidiner.

Förberedande meddelande

av

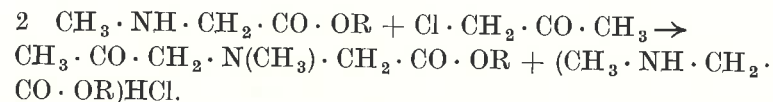
Charley Gustafsson.

Inlämnat den 27 maj 1936.

δ -Ketoestrar giva vid behandling med natriumalkoholat dihydroresorsiner. Denna viktiga och intressanta reaktion har icke utförts med δ -ketoestrar, som innehålla en kväveatom i keden mellan ketogruppen och estergruppen. Dessa kvävehaltiga estrar äro dessutom okända. Vid behandling med alkohol borde de giva β -diketopiperidiner, som ej heller undersökts tidigare. Då detta är ett intressant och outforskat område, har jag sedan senaste höst arbetat på hithörande problem. I detta förberedande meddelande beskrivas några viktigare resultat, som därvid erhållits. Arbetet är ännu icke avslutat, och jag förbehåller mig rätt att undersöka de föreningar och reaktioner, som här beskrivas.

Metylacetonylaminoättiksyreetyler (formel I).

Sarkosinetyler (metylaminoättiksyreetyler) och kloraceton reagera med varandra i eterlösning enligt reaktionsformeln:



Reaktionen inträder av sig själv, och slutföres genom två timmars kokning på vattenbad. Den i eter olösliga sarkosinesterhydrokloriden, som utkristalliserat, avfiltreras. Filtratet befrias från eter, och återstoden destilleras i vacuum. Huvudfraktionen destilleras mellan 92° och 98° vid 7 mm:s tryck. Den destilleras en gång till. K_p 95° — 96° . K_p 105° — 106° . Man erhåller en färglös, alkaliskt reagerande vätska med en obehaglig äcklig lukt, som blir starkare, när preparatet fått stå en tid. Utbyte 65 % av teorin.

Analys:

0.1223 gr. substans. 6.9 ccm. 0.1-n. HCl (metylorange).
0.1370 gr. substans. 0.2794 gr. CO_2 . 0.1053 gr. H_2O .
0.1122 gr. substans. 7.8 ccm. N_2 . $t = 15.2^\circ$. $p = 764.1$ mm.
Ber. för $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. C = 55.45 %. H = 8.73 %. N = 8.09 %. M = 173.13.
Funnet. C = 55.62 %. H = 8.60 %. N = 8.28 %. M = 177.5.

Föreningen ger med platinaklorvätesyra ett salt, som är lättlösligt i vatten, och svårösligt i alkohol. Det kristalliserar ur vattenhaltig alkohol i kristallvattenhaltiga gulröda kristaller. Smältpunkten är beroende av, huru hastigt uppvärmningen sker. Vid snabb uppvärmning smälta kristallerna mellan 80° och 83° . Förvarade i vacuum över P_2O_5 förlora de sitt kristallvatten.

Analys av kristallvattenfri substans:

0.1282 gr. substans. 0.0325 gr. Pt.
Beräknat för $2\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Pt = 25.82 %.
Funnet Pt = 25.35 %.

Dimetylacetonylaminoättiksyreetylerjodid (formel II).

Föreningen I reagerar med metyljodid under häftig värmeutveckling. Man erhåller en ljusbrun kristallin massa, som löses i alkohol, och utfälles genom tillsats av eter. Ljusbruna rombiska skivor. Om de ytterligare renas genom lösning i aceton och utfällning med petroleter, bliva de nästan vita. Sm. p. (under fullständig sönderdelning) 131° — 133° .

Analys:

5.595 mgr. substans. 7.045 mgr. CO_2 . 2.950 mgr. H_2O .
5.898 mgr. substans. 0.218 ccm. N_2 . $t = 21^\circ$. $p = 762.5$ m. m.
0.1949 gr substans. 6.20 ccm. 0.0986-n. AgNO_3 . (kromatindikator).
Ber. för $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NJ}$: C = 34.27 %. H = 5.76 %. N = 4.45 %. J = 40.22%.
Funnet C = 34.34 %. H = 5.90 %. N = 4.31 %. J = 39.78%.

Behandling av metylacetonylaminoättiksyreetyler med natrium.

För att förvandla δ -ketoestrar i dihydroresorsiner kokas de med natriumalkoholat i alkohol, varvid de undergå en intramolekylär estercondensation. Om föreningen I behandlas på samma sätt, sönderdelas den fullständigt. Däremot reagerar den med natriumpulver, natriumalkoholat eller natriumamid i torr eter under alkoholavspjälkning och ringbildning. Tillsetter man en utspädd lösning av I i torr eter portionsvis till en ekvivalent mängd natriumpulver i eter, inträder genast en häftig reaktion. Under avgivande av väte och upplösning av natriumpulvret utfaller ett ljusbeigefärgat amorft ämne. Reaktionen slutföres genom några timmars kokning på vattenbad. Det erhållna pulvret avfiltreras snabbt, och sköljes med eter. Det är mycket obeständigt i fuktig luft, men kan förvaras oför-

ändrat i vacuum över kalciumklorid. Alla försök att rena det hava misslyckats. Det kan antingen utgöra natriumenolatet av föreningen I eller ock natriumenolatet av föreningen III. Den förra har sammansättningen $C_8H_{14}O_3NNa$ och den senare sammansättningen $C_6H_8O_2NNa$.

Analys:

0.3056 gr. substans. 0.1402 gr. Na_2SO_4 .

Beräknat för $C_6H_8O_2NNa$	Na = 15.44 %
Beräknat för $C_8H_{14}O_3NNa$	Na = 11.79 %
Funnet	Na = 14.85 %

Analysen bevisar, att den erhållna substansen faktiskt uppkommit genom avspjälkning av alkohol. Utbytet är 100 % av teorin.

Alla försök att genom behandling med syror överföra den i föreningen III hava hittills misslyckats. Man erhåller ständigt hartser, som mycket snabbt mörkna, och slutligen förvandlas till beckliknande massor. Detta tyder på, att föreningen III är så instabil, att den inte kan isoleras under vanliga förhållanden.

Då denna väg till framställning av β -diketopiperidiner syntes stängd, förfors på följande sätt. Den ur estern I och natriumpulver erhållna föreningen (12 gr.) löstes i absolut alkohol (30 ccm.), och försattes med ett överskott metyljodid (20 gr.). Under självuppvärmning utföll ett ljusbrunt pulver. När massan fått stå en natt, filtrerades den. Den erhållna fällningen må kallas A, och filtratet må kallas B.

Behandling av fällningen A.

Fällningen A (ca. 5 gr.) löstes i 250 ccm absolut alkohol. Lösningen försattes med 10 ccm absolut alkohol, som mättats med torr HCl-gas, och indunstades i vacuum vid vanlig temperatur till ringa volym. Därvid utföll, den i lösningen förekommande natriummängden, som klorid, och avfiltrerades. Filtratet försattes portionsvis med eter. Till en början utföll amorfa massor, som avdekanterades. Sedan tillsattes ett stort överskott eter (ca. 500 ccm.), och vätskan fick stå 4 dygn. Därvid utföll 0.63 gr. kristallin substans. Den omkristalliserades ur litet kokande alkohol. Man erhöi små kristaller, som ännu en gång löstes i alkohol, och sedan utfälldes med benzol. Ljusbruna nålar. Sm. p. 208°—209°. Vid smältpunktbestämningen inträder redan vid 150° en svag rödfärgning, som småningom blir allt starkare. Rödfärgningen börjar i kapillärrörets övre del, vilket tyder på, att fenomenet är en oxidationsprocess. Vid 208°—209° smälter substansen plötsligt under riklig gasutveckling.

Föreningen, som är löslig i vatten, svårslig i alkohol och olöslig i benzol och eter, ger en kraftig klorionreaktion, men innehåller inte jod. Med ferriklorid fås en brunröd enolreaktion.

Analys:

5.754 mgr. substans. 10.030 mgr. CO_2 . 3.58 mgr. H_2O .

5.093 mgr. substans. 0.331 ccm. N. t = 21. p = 762.5 mm.

Beräknat för $C_7H_{12}O_2NCl$. C = 47.31 %. H = 6.81 %. N = 7.89 %.

Funnet C = 47.54 %. H = 6.96 %. N = 7.57 %.

Föreningen utgöres av 1.1.-dimetyl-3.5.-diketopiperidinklorid (formel IV). Natriumsaltet av III har således adderat metyljodid. Vid behandling med klorväte avspjälkes sedan natrium, och den bildade jodiden omsätter sig till klorid. Kloriden är synbarligen mindre löslig i alkohol än jodiden. Det märklige är, att IV innehåller en enoliserande ion.

Behandling av filtratet B.

Filtratet B försattes med absolut alkohol, som mättats med torr HCl-gas. NaCl utföll, och avfiltrerades. Filtratet försattes portionsvis med eter. Även nu utföll amorfa massor, som avdekanterades. Sedan tillsattes rikligt med eter. Då utföll en brun olja, som nästan helt kristalliserat efter tio dygn. Den återstående oljan bortsögs på en glassinter, och kristallerna sköljdes med alkohol. Utbyte 0.5 gr. De omkristalliserades ur kokande alkohol. Man erhöi vita kristaller. Sm. p. 174.5°—175.5°. Den smultna föreningen sönderdelades snabbt under rödfärgning. Kristallerna giva en kraftig jodionreaktion, men de innehålla inte klor.

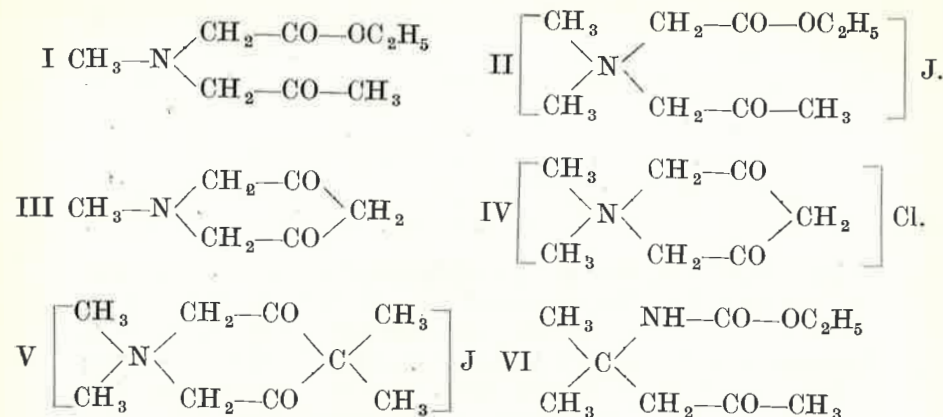
Analys.

7.450 mgr. substans. 9,920 mgr. CO_2 . 3.690 mgr. H_2O .3,883 mgr. substans. 0.167 ccm. N_2 . t = 23.0. p = 756.0 mm.Beräknat för $C_8H_{16}O_2NJ$. C = 36.36 %. H = 5.43 %. N = 4.72 %.

Funnet. C = 36.32 %. H = 5.54 %. N = 4.93 %.

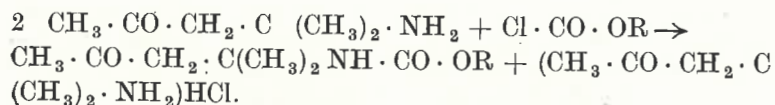
Föreningen utgöres av 1.1.4.4.-tetrametyl-3.5.-diketopiperidinjodid (formel V). Natriumsaltet av III har således adderat metyljodid, varvid samtidigt väteatomerna mellan ketogrupperna metylerats. Genom att något omändra syntesen kommer utbytet av V säkert att kuma ökas.

Föreningarna IV och V äro (förutom det orena natriumsaltet av III) de första derivat av 3.5.-diketopiperidin, som framställts. Då β -diketocyklohexanerna (= dihydroresorsinerna) äro viktiga föreningar, hava även dessa nya föreningar säkert ett visst intresse.



N-kARBETOXYDIACETONAMIN (formel VI).

Då föreningen I genom intramolekylär ester-kondensation ger 3.5-diketopiperidiner, borde den tidigare okända föreningen VI giva derivat av 2.4-diketopiperidin. För att undersöka detta framställdes *N*-kARBETOXYDIACETONAMIN, genom att i eter kondensera diacetonamin med klorkolsyreetyler. Reaktionen, som sker enligt formeln



inträder momentant under stark värmeutveckling. Den utföres bäst i utspädd eterlösning under iskylning, varvid klorkolsyre-estern småningom får droppa till aminlösningen. Den erhållna eterlösningen indunstas, och återstoden destilleras i vacuum. Man får en ljusgul olja. Kp_6 105.5° — 107°. Utbytte 68.5 % av det teoretiska.

Analys.

0.1589 gr. substans. 0.3368 gr. CO₂ . 0.1289 gr. H₂O.
 0.1571 gr. substans. 10.5 ccm. N₂ . t = 14.5° . p = 752 mm
 Beräknat för C₉H₁₇O₃N. C = 57.71 %. H = 9.16 %. N = 7.49 %.
 Funnet C = 57.80 %. H = 9.08 %. N = 7.88 %.

På samma sätt framställdes *N*-kARBMETOXYDIACETONAMIN. Ljusgul olja. Kp_7 100° — 102°.

Om VI kokas med natriumalkoholat i alkohol inträder snabbt fullständig sönderdelning. Vid behandling med natriumalkoholat eller natriumpulver i torr eter får man ett citrongult i eter svårösligt ämne. Reaktionen synes vara komplicerad. För-

utom stora mängder harts kan man ur reaktionsprodukterna isolera isobutyl-metyl-karbinol, uretan och allophansyreetyl-ester. Några 2.4-diketopiperidiner hava ännu inte erhållits.

De mikroanalyser, som i detta förberedande meddelande publicerats, hava utförts av fil.mag. A. A. UTERINEN.

Kemiska Laboratoriet vid Helsingfors Universitet.

Deutsches Referat.

Darstellung einiger β-Diketopiperidine.

Vorläufige Mitteilung.

Aus Sarkosinester und Chloraceton wird die Verb. I dargestellt. Aus derselben erhält man mit Methyljodid die Verb. II. Natriumpulver in Äther überführt die Verb. I. in das Natrium-enolat der Verb. III. Das Enolat reagiert mit Methyljodid. Aus den Reaktionsprodukten können durch Behandlung mit Chlorwasserstoff in Alkohol die Verbb. IV und V isoliert werden. Die Verbindung VI wird aus Diacetonamin und Chlorkohlensaures Äthyl dargestellt. Die Untersuchung wird fortgesetzt.



Algot Salo.

Den 20 mars 1936 avled diplomingeniören Algot Karl Johannes Salo i en ålder av endast 27 år. Algot Salo, som var son till sprutmästaren Karl Oskar Salo och dennes hustru Hilda Johanna Landström, blev student våren 1930 från Svenska Klassiska Lyceum i Åbo och inträdde hösten samma år som studerande vid Åbo Akademis kemisk-tekniska fakultet. Sin ingenjörsgård vann Algot Salo med goda vitsord i mars 1935, varefter han under några månader arbetade som assistent vid Åbo Akademis institut för kemisk teknologi och inträdde sedermera i militärtjänst för fullgörande av sin värnplikt. Härunder drabbades han av en lunginflammation, som ändade hans liv till stor sorg för hans egna och för hans talrika vänner och kamrater.

Algot Salos lärare hade i honom lärt känna ej blott en begåvad, flitig och samvetsgrann studerande, utan även en person med utpräglat sinne för självständigt arbete och självständigt tänkande, parat med initiativrikedom och experimenteringslusta, allt egenskaper, som utmärka en driftig och framgångsrik ingenjör. Man hade därför all anledning vänta, att Algot Salo skulle blivit en prydnad för vårt lands ingenjörskår, därest ej hans bana i förtid blivit avklippat av ett oblikt öde.

Bland kamraterna var Algot Salo med sitt lugna, glada och vänliga väsen mycket omtyckt. Härom vittna de vackra ord om trofast vänskap, hjälpsamhet och kamratskap i ordets bästa bemärkelse, som uttalades vid hans grav ej blott av hans äldre vänner och kamrater från skolan och från studietiden, utan även av de nya kamrater han förvärvat under sin värnplikt.

Algot Salo invaldes till medlem i Kemiska Sällskapet i Åbo våren 1935 samt vid årsmötet samma år till medlem i Finska Kemistsamfundet.

W. Q.

De skandinaviska kemistsamfundens verksamhet.

DANMARK.

Kemisk Forening.

28. IV. 1936. Föredragare vid mötet var mag. scient. K. A. Jensen som talade över ämnena a) Om nogle Kulsyrederivaters Kompleksemiske Forhold och b) Om Komplekdannelse og Ringstørrelse.

12, 14 och 16 V. 1936. Kemisk Forenings medlemmar voro av Danmarks Naturvidenskabelige Samfund inbjudna att åhöra tre föredrag av professor George Hevesy över ämnet: »Anvendelsen av isotoper som Indikatorer ved fysisk-kemiske og biologiske Undersøgelser.» Det första föredraget behandlade: »Radioaktive substanser og Isotopibegreppet», det andra föredraget: »Isotopernas anvendelse ved fysisk-kemiske Undersøgelser» och det tredje: »Isotopernes anvendelse ved biologiske Undersøgelser.»

19. V. 1936. Dr. Steinhardt höll ett föredrag om »Alkaline Inactivation of Crystalline Pepsin.»

Kemisk Maanedsskift og Nordisk Handelskift for Kemisk Industri indhold:

N:o 1, 1936. H. Dam: Om Karotinoider, c:a 4 $\frac{3}{4}$ sid.

N:o 2, 1936. Bertil Krause: Om Stabiliteten af overmaettede Kuldioxydopløsninger — specielt Øl, c:a 5 $\frac{1}{2}$ sid., 1 diagram. Gunnar Jørgensen: Om Rapskageforgiftninger, c:a 2 $\frac{1}{2}$ sid.

N:o 3, 1936. Ib Hvidberg: Bedømmelse af bituminøse Bindemidler udfra Laboratorieundersøgelser, c:a 6 $\frac{1}{2}$ sid, 1 bild.

NORGE.

Norsk Kjemisk Selskap.

N. K. S. OSLO AVDELING.

2. III. 1936. Magister Otto Rygh höll ett föredrag om »biokjemiske spørsmål i forbindelse med vitamin C.»

2. IV. 1936. Vid mötet utsågs till ordförande ing. Ths. Bendixen, till v. ordförande ing. Aage Lund, till sekreterare dr. Odd

Rambäck samt till styrelsemedlem mag. Jens K. Bøe även som till suppleanter: ing. O. Haavardsholm och disp. S. Jansen. Dr. N. H. Moxnes höll ett föredrag om »anvendelse av ultrakorte lydølger i kjemien».

4. V. 1936. Ing. Henry Johnsen var kvällens föredragare och talade om »zeoliter og deres anvendelse». Ytterligere höll dr. ing. E. Bergve ett kåseri om »de siste landevinninger som arbeidet med den kunstige kautsjuk hadde bragt».

N. K. S. TRONDHEIMS AVDELING.

14. II. 1936. Till ordf. och v.ordf. för två-års perioden 1936—37 nominerades prof. C. N. Riiber resp. dr. E. Bergve. Ing. Jørgen Holmsen höll ett föredrag benämnt »tidsstudier og produksjonsplan i praksis».

20. III. 1936. Ing. Sverre Westin höll ett föredrag »litt om atomkjernereaksjoner».

24. IV. 1936. Till medlemmar av styrelsen valdes ing. K. Kristoffersen, ordf., ing. T. Overwien, v.ordf., apotekare C. Westad, kassör och ing. A. Astad, sek. Ing. F. Gjesmo höll aftonens föredrag som behandlade »kull-øljesuspensjoner och deres anvendelse».

N. K. S. BERGENS AVDELING.

10. I. 1936. Föreningen var av fabrikkier Kr. Høye inbjuden att bese hans anläggningar på Gyldenpris. Hr. Høye höll ett föredrag benämnt »Litt nytt om alkoholjæring».

22. I. 1936. Föreningen var av Bergens Haandverk- og Industri-förening inbjuden att höra prof. Helland-Hansens föredrag om »forskning og naeringsliv».

14. II. 1936. Dipl. ing. H. Weedon var föredragare vid mötet och talade »om fotografering og fotografiens kjemi».

13. III. 1936. Aftonens föredragshållare var prof. Trumpy som talade om »Raman-effekt og molekylstruktur».

N. K. S. ØSTFOLD AVDELING.

27. II. 1936. Föredragare var ing. Weider som talade om »sul-furering av forbindelser innem fettkjemien».

31. III. 1936. Mötet försiggick på Fredrikstad Bryggeris labora-torium. I redogörelsen för mötet heter det: »Meningen var å under-søke det av bedriften fremstillede påskebrygg. Man valgte smaks-bedømmelsen som den mest egnede metode og gick til arbeidet med iver og arbeidsløst. Da undersøkel-sene forventedes å trekke noget ut, servertes der pølser innimellem. Man kom til det resultat att me-toden var grei og hensiktsmessig (om ikke nett op så hurtig) og man var icke tyste i hallen».

Tidskrifts for Kjemii og Bergvesen innehåll:

N:o 3, 1936. C. C. Riiber: Elektrisk malmletning i Skalands grafitfelt, Senja. (forts. fr. n:o 2), ca 2 1/2 sid., 1 fig. — Knabeheien molybdenfelter, ca 4 sid., 1 fig. C. W. Carsten: Norges svovelkis-forekomster, ca 1/2 sid. Karl Sandved: Elektrolytisk lednings-evne i lys av moderne teorier, ca 4 sid., 2 fig.

N:o 4, 1936. J. A. Hveding: Om den nyere utvikling i reak-sjonskinetikken, spesielt om gassseksplosjoner, ca 5 sid., 7 fig. O. Braadlie: Jodbestämmelse i tareaske og mineralnaering, ca 1 1/2 sid. N. Luzanski: Arseninnhold i en del prøver av norsk torsklevertran, ca 1 1/4 sid. — Knabeheien molybdenfelter (forts. fr. n:o 3.), ca 3 sid.

N:o 5, 1936. F. Nannestad: Jernsakens løsning. Grong-Glomfjord projektet, ca 4 sid. K. L. B: Verdens bergverksproduk-sjon 1935, ca 3 1/2 sid. J. W. Holst: De elektriske egenskaper hos anodisk oksydert aluminium, ca 3 1/2 sid., 1 fig. Karl Wulfert: Versuche an schwedischer Oberhefe (R): Carboxylase, ca 3 3/4 sid., 5 fig.

SVERIGE.

Svenska Kemistsamfundet.

19. XII. 1935. Efter diverse löpande ärenden höll fil. dr. Allan Berntson föredrag över ämnet »Minnen och intryck från en två-årig vistelse som Ramsay-stipendiet i Oxford».

16. I. 1936. På basen av ett inledande föredrag av prof. Holmberg diskuterades ett förslag som 1934 års sakkunniga avgivit an-gående omorganisationen av Chalmers tekniska instituts högre av-delning till teknisk högskola m. m.

27. II. 1936. Fil. dr. Hans Bäckström höll ett föredrag »om kedjereaktioner».

28. III. 1936. Vid mötet omvaldes till ordförande prof. Myr-bäck, till v.ordförande dir. S. Nauckhoff och till sekreterare dr. H. Lundin samt till övriga medlemmar av styrelsen: prof. H. v. Euler och fil. lic. H. J. Nilsson. Docenten P. Nylén höll ett föredrag över ämnet »en vätgaselektrod utan vätgasinledning».

27. III. 1936. Analytiska sektionen. Vid mötet omvaldes till ordförande doc. Th. Sundberg, till v. ordförande utsågs prof. B. Platon, till sek. omvaldes dr. H. Lundin samt till övriga ledamöter: prof. L. Ramberg och fil. dr. C. von Schéele, Kristianstad. Föredrag höllos av prof. B. Platon om »mjölk-kontrollfrågor» och av dr. B. Groth om »vattenanalys».

23. IV. 1936. Prof. V. Sihvonen från Helsingfors var närvarande som gäst och höll ett föredrag över ämnet »reaktionsmekanismen vid kolets oxidation».

Kemiska Sällskapet i Uppsala.

17. X. 1935. Docent Arne Tiselius talade om »Amerikanska reseintryck.»

20. XI. 1935. Fil. lic. Hugo Fredholm höll ett föredrag om »metoder för extinktionsmätning i ultraviolett.»

Svensk Kemisk Tidskrifts innehåll:

N:o 1, 1936. Paul Nylén: Die Monoalkylphosphite und ihre Verseifung, c:a 20 $\frac{1}{2}$ sid. N. Das: Nachweis der Adenosintri-phosphorsäure in Unterhefe, c:a 2 sid.

N:o 2, 1936. Harry Willstaedt: Über Chromatographische Analyse und ihre Anwendungen, c:a 16 sid., 3 fig.

No. 3, 1936. K. Myrbäck: Trehalos i pressjäst, c:a 6 $\frac{1}{2}$ sid. Sigge Hähnel: Kolorimetrisk bestämning av acetaldehyd III, c:a 3 sid. K. Myrbäck och S. Myrbäck: Om verkan av α -glycosidas på α -metylglykosid och vissa di- och trisaccharider, c:a 4 sid.

N:o 4, 1936. Paul Nylén: En vätgaselektrod utan vätgasinledning, c:a 14 sid., 2 fig. Arne Fredga: Eine Methode zur Darstellung von Karbonsäuren organischer Selenide, c:a 8 sid. Ludvig Ramberg: En bakslagsventil för grova vakuumledningar, c:a 1 $\frac{1}{2}$ sid., 1 fig. K. Myrbäck: Om Co-zymasens kemiska natur, c:a 3 $\frac{1}{2}$ sid.

N:o 5, 1936. Arvid Holmqvist: Vismutelektroden, c:a 15 sid. Gunnar Sjöström: De klorsubstituerade kinonernas och hydrokinonernas termokemi (preliminärt meddelande), c:a 3 sid.

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: 5 mark per kilo i poster un-
der 3 kilo, 4 mark i större poster.

Obs! Priset reducerat.

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

**FINSKA KOLSYREINDUSTRI
AKTIEBOLAGET**

Sörnäs Udde, Helsingfors - Tel. 72 660
72 661

