

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDE	SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA
---	--

I N N E H Ä L L :

Professorena Aschan och Komppa tilldelade de första Gadolin-medaljerna s. 79. — Finska Kemistsamfundets protokoll s. 87. — *F. W. Klingstedt*: Johan Peter Klason s. 90. — *F. W. Klingstedt*: Über die Acidyle des Holzes s. 97. — *Lars W. Öholm*: Thoriumkloridens, -nitratets och -sulfatets diffusion s. 118. — *Lars W. Öholm*: Kopparkloridens och -nitratets hydrodiffusion s. 124. — De skandinaviska kemistsamfundens verksamhet s. 129.

S I S Ä L T Ö :

Professorit Aschan ja Komppa ovat saaneet ensimmäiset Gadolinmitallit s. 79. — Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 87. — *F. W. Klingstedt*: Johan Peter Klason s. 90. — *F. W. Klingstedt*: Über die Acidyle des Holzes s. 97. — *Lars W. Öholm*: Thoriumkloriidin, -nitraatin ja -sulfaatin diffusiosta s. 118. — *Lars W. Öholm*: Kuparikloriidin ja -nitraatin hydrodiffusio s. 124. — Skandinavian kemistiseurojen toiminta s. 129.

En snabb, säker och bekväm
analysvåg

SARTORIUS DP5 "Proja"

- med luftdämning
- med projektionsavläsning
- med mekanisk påsättning
av bråkgramvikterna.

Levererad till flere industri- och
högskolelaboratorier i vårt land.

Anhåll om katalog och offert!

Generalrepresentant i Finland:

Ing. G. W. BERG

Helsingfors - Börshuset - Tel. 20 618.

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XLVI årg.

1937 N:o 3

XLVI vuosik.

INNEHÅLL:

Professorerna Aschan och Komppa tilldelade de första Gadolin-medaljerna s. 79. — Finska Kemistsamfundets protokoll s. 87. — *F. W. Klingstedt*: Johan Peter Klason s. 90. — *F. W. Klingstedt*: Über die Acidyle des Holzes s. 97. — *Lars W. Öholm*: Thoriumkloridens, -nitratets och -sulfatets diffusion s. 118. — *Lars W. Öholm*: Kopparkloridens och -nitratets hydrodiffusion s. 124. — De skandinaviska kemistsamfundens verksamhet s. 129.

SISÄLTÖ:

Professorit Aschan ja Komppa ovat saaneet ensimmäiset Gadolinmitallit s. 79. — Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 87. — *F. W. Klingstedt*: Johan Peter Klason s. 90. — *F. W. Klingstedt*: Über die Acidyle des Holzes s. 97. — *Lars W. Öholm*: Thoriumkloriidin, -nitraatin ja -sulfaatin diffusiosta s. 118. — *Lars W. Öholm*: Kuparikloriidin- ja nitraatin hydrodiffusio s. 124. — Skandinavian kemistiseurojen toiminta s. 129.

Professorerna Aschan och Komppa tilldelade de första Gadolin-medaljerna.

Högtidlig akt anordnad av Suomalaisten Kemistien Seura.

Finska Kemistsamfundet har under sin snart halvsekellånga verksamhet haft tillfälle att på nära håll med intresse följa med det utomordentligt värdefulla arbete på kemins forskningsfält, som märkesmännen professor Aschan och kansler, professor Komppa utfört. Inom vårt samfund hava båda dessa förgrundsgestalter redan för decennier sedan meddelat resultaten av sin rastlösa forskaremöda. Kemistsamfundet har städse med glädje annoterat de både teoretiskt och även praktiskt betydelsefulla vetenskapliga resultaten av deras arbete, som gjort Finlands kemiska forskning och dess bägge främsta



Från högtidligheten i Vetenskapliga föreningarnas hus.

Fr. v. i första raden: Rektor för Helsingfors Universitet K. R. Brotherus, kansler, prof. Komppa, Republikens president, prof. Aschan, statsminister Cajander, ordföranden i Suomalaisten Kemistien Seura, mag. Havulinna samt Tekniska Högskolans rektor Hj. V. Brotherus.

män välkända över hela världen — liksom i tiden stormannen Gadolin på detta samma område skördade erkännande och uppskattning av den vetenskapliga världens främsta representanter.

Finska Kemistsamfundet frambär sin lyckönskan till professorerna Aschan och Komppa i anledning av den tillsvidare unika och för dem båda så värdiga utmärkelse, som nu kommit dem till del för deras framgångsrika verksamhet i Gadolins fotspar.

De flesta av Kemistsamfundets medlemmar höra till professor Aschans forna elever, och är det sålunda för oss en särskild glädje att se vår vördade lärare, i tiden innehavare av Gadolins lärostol och vårt samfunds högt uppskattade hedersledamot, som föremål för en hyllning, som han så väl har gjort sig förtjänt av.

A. Homén.

Inom Suomalaisten Kemistien Seura uppstod för ett par år sedan tanken att på ett bestående sätt hedra minnet av Finlands frejdade forskare på naturvetenskapens och kemiens område professorn vid Åbo Akademi Johan Gadolin (född 1760, död 1852). Vid föreningens möte den 16 maj 1936 hade planerna mognat och man fattade beslutet att låta prägla en medalj till hans minne. Vidare beslöt man, att medaljen skall tilldelas inhemska, och i särskilda fall utländska, kemister som erkänsla för deras insats på kemins område. Professor Emil Wikström fick samtidigt i uppdrag att uppgöra förslag till den nya medaljen.

Vid föreningens möte senaste vår beslöt man vidare att tilldela professorerna Ossian Aschan och Gust. Komppa de första Gadolin-medaljerna som en uppskattning av det förtjänstfulla forskningsarbete de utfört det kemiska området. Överlämnandet skedde vid en festlighet i Vetenskapliga föreningarnas hus den 13 oktober.

Vid den högtidliga akten, som på ett utmärkt sätt anordnats av Suomalaisten Kemistien Seura, närvaro förutom medlemmar av den arrangerande föreningen, ett stort antal inbjudna. Republikens president hedrade festligheten genom sin närvaro. Av regeringsmedlemmarna hade endast statsminister Cajander varit i tillfälle efterkomma inbjudan. Vidare märktes bland de närvarande rektorerna för olika högskolor, representanter för vetenskapliga samfund och tekniska föreningar, talrika medlemmar av Finska Kemistsamfundet med ordföranden dr. A. Homén i spetsen, representanter för tidningspressen m. fl.

Akten inleddes med musik av Sibelius-kvartetten som framförde Linkos Allegro Animato. Ordföranden i Suomalaisten Kemistien Seura, fil. mag. Aulis Havulinna hälsade härefter de närvarande välkomna och redogjorde för huru tanken på präglingen av Gadolin-medaljen uppstått och efterhand förverkligats. Han meddelade även att föreningen tagit initiativet till utgivandet av en biografi över Johan Gadolin samt grundat en fond bärande Gadolins namn för befrämjandet av den kemiska forskningen i vårt land.

Programmet upptog härefter två föreläsningar. Det första hölls av fil. dr. E. S. Tomula, som på ett intressant och medryckande sätt redogjorde för Johan Gadolins livsverk. Det andra föredraget hölls av prof. N. J. Tivonen, som gav en exposé av de två första Gadolinmedaljörernas, prof. Aschans och Komppas forskningsverksamhet. Det utmärkta föredraget var i huvudsak av följande innehåll:

»Slumpen fogar det så, att de två män som vi i dag hylla i vår krets, hava utfört sina viktigaste arbeten på ungefärligen samma område. Icke blott på kemins och speciellt den organiska kemins, utan därtill ännu inom samma gren av den organiska kemins område.

Den äldre av dem, Aschan, började först sina undersökningar på detta område, liksom sitt kemiska forskningsarbete överhuvud, och

publicerade sin första undersökning 23 år gammal år 1883. Den, liksom många senare, gällde alifatiska och benzolföreningar. Hans första publikationer, behandlande alicykliska föreningar, nämligen de i jordöljan från Baku ingående naftenerna och naftenkarbonsyrorna, utkommo år 1890. Samma år ägnade han sin uppmärksamhet även åt de förändringar eller omlagringar i molekylbyggnaden som påträffas hos organiska föreningar i det han studerade allylseriens föreningar, vilkas kemi han senare förtjänstfullt klarlagt.

Tre år senare, 1893, börja Aschans arbeten över kamfersyran utkomma, genom vilka han klarlägger dess reaktioner, konstitution, och stereokemi.

Frågan om kamferens konstitution har vid denna tid utvecklats sig till det mest centrala problemet inom de alicykliska föreningarnas kemi.

År 1893 härleder tysken Bredt den dittills bästa strukturformeln för kamfer. Sammanlagt ha över 30 sådana framförts. Bredts formel kan emellertid icke genast godkännas. Den måste genomgå en sträng kritik, baserad på såväl teori som experiment. Denna kritik av alla för kamfer och kamfersyran framförda formler utför just Aschan synnerligen grundligt, varvid han i den teoretiska granskningen med speciell skicklighet använder sig av stereokemiska synpunkter. Till en början kommer han, ehuru han erkänner att Bredts formel är den bästa i jämbredd med alla andra, till det resultatet att icke heller Bredts formel kan tillfredsställande förklara alla egenskaper som utmärka kamfer och kamfersyra. Senare visar han likväl, isynnerhet efter det att han själv påvisat den symmetriska byggnaden hos det mot kamferens struktur svarande kolvätet kamfan, att på grund av hans jämförelser just Bredts formel med hänsyn till alla kända fakta är den enda möjliga.

Under tiden har den andra och yngre av aftonens hedersgäster inlett sitt livsverk. Komppa har börjat sina kemiska forskningar. Han rör sig först på de aromatiska föreningarnas område och upptäcker därvid på syntetisk väg en heterocyklisk grundförening, tionafthen, men redan 1896 publicerar han sin första syntetiska undersökning, som syftar till ett klarläggande av kamfersyrans struktur. Anlagen för ett syntetiskt uppbyggande av undersökningsobjekten synes vara medfödd hos honom. År 1901 får han efter långa och i och för sig betydelsefulla förarbeten färdig en viktig del av sin redan länge planerade syntes av kamfersyran, apokamfersyrans syntes. Därmed äro av kamfersyrans 10 atomgrupper redan 9 säkert på sin plats. Redan detta lämnar ett anmärkningsvärt stöd för Bredts formel. Två år senare kan Komppa meddela att kamfersyrans fullständiga syntes lyckats. Då kamferens syntes ur denna syra redan tidigare utförts var kamfersyrans syntes även liktydig med kamferens totalsyntes. Först då, tio år efter det Bredt härlett sin formel för kamfer och sedan därefter ännu några andra formler framförts för denna substans, fick Bredts formel sin slutliga bekräftelse.



Gadolin-medaljörerna prof. Komppa och Aschan.

Vi återvända nu till den andra forskarens, Aschans, arbetsområde. Förutom sina kamfer- och naftenundersökningar hade han även 1894 börjat utreda huru den inhemska terpentinoljan är sammansatt av olika terpenener och även, i det han tager undersökningsobjektet från ett helt annat område, de av organiskt ursprung varande humusämnena i våra vattendrag, deras betydelse för vattnets planktonm. fl. organismer och speciellt för sjömalmsbildningen (1898). Men under det dessa undersökningar pågå lämnar han icke sin vetenskapliga skriftställarverksamhet, tvärtom, han utvidgar den ytterligare. Tillsammans med sin kollega Edvard Hjelt publicerar han en omfattande lärobok i organisk kemi (1893), deltar likaså tillsammans med Hjelt i utarbetandet av några vidlyftiga kemiska läroböcker, som utländska vetenskapsmän redigera samt publicerar 1905 arbetet »Chemie der alicyklischen Verbindungen». Detta arbete är rent av monumentalt, i det har sammanförts överhuvud allt det vetande, som dittills frambragts om de alicykliska föreningarna. En viktig del av arbetet är den teoretiska, den del som behandlar strukturens inverkan på de alicykliska föreningarnas kemiska och fysikaliska egenskaper. Arbetets självständigaste del, i vetenskaplig bemärkelse av skapande natur är åter framställningen av de alicykliska föreningarnas stereokemi. Det av Aschan härvid utvecklade grafiska, projektiva betecknings sättet för de cykliska stereoisomererna användes allt ännu. Han framför även viktiga bidrag till molekylasymmetribegreppet och förutsäger 1902 spiranföreningarnas optiska antipodi, som Böeseke först år 1928 experimentellt bevisar.

För forskarna på det alicykliska området har Aschans verk varit

en oförliknelig kunskapskälla och bidragit till att på många sätt befrämja forskningen på detta gebit över hela världen. Allt ännu finner man i den vetenskapliga litteraturen talrika hänvisningar till detsamma.

Efter att ha publicerat detta sitt stora verk ägnar sig Aschan åter åt ett flitigt, experimentellt forskningsarbete. I denna korta exposé ställer det sig svårt att närmare beskriva ens hans viktigare undersökningar. Blott några kunna ännu nämnas. Till dem hör upptäckten av den verkliga pinenhydrokloriden (1914); den klarlägger på experimentell bas ett vid kamferns tekniska framställning skeende fall av omlagring hos pinenskelettet, för övrigt det äldsta kända exemplet på en pinakolinomlagring. Han utför viktiga undersökningar i den med terpenerna homologa santenserien, polymeriserar stamkolvätet för terpenerna och kautschuken, isoprenet, till ett syntetiskt terpen, dipren samt upptäcker natrium-metallens katalytiska inverkan vid kautschukframställningen ur isopren, något som senare uppfunnes och patenteras även på tyskt håll och som även för närvarande i stor skala användes vid den tekniska framställningen av konstgjord kautschuk.

Även cymolens kemi, som på det aromatiska området är en motsvarighet till hartssyror och terpenernas, berikar Aschan jämte elever med många nya och viktiga iakttagelser. Samtidigt närmar han sig i sina undersökningar den inhemska industrien och uttalar den tanke, som ledde till grundandet av industriens centrallaboratorium (1916). På detta sätt skapas en inrättning av stor betydelse för vårt lands kemisk-tekniska forskning.

Sina många rika erfarenheter och iakttagelser på den kemiska forskningens område sammanställer Aschan ännu i ett stort verk, som under åren 1928 och 1929 utkommer på svenska och tyska. Det är samtidigt hans vetenskapliga testament, som innehåller ett stort antal planer och förslag till en fortsättning av de undersökningar som relateras i arbetet och till en undersökning av de uppslag som dessa i sin tur giva upphov till. Sitt personliga vetenskapliga och tekniska arbete har han, såsom vi veta, därför ännu icke upphört med.

Komppas undersökningar efter hans kamfersyntes fortsätts huvudsakligen inom kamferserien. Han har först att genom ny experimentell bevisföring tillbakavisa vissa invändningar som utomlands gjorts mot hans syntes och att bringa detta arbete, som snart blivit klassiskt, i en form som till alla sina detaljer är fullständig. Samtidigt utvidgas hans forskning att omfatta kamfer- och terpenkemins övriga gebit.

Syntesen är likväl fortfarande Komppas huvudsakliga forskningsmedel. Många olika föreningar, som delvis förekomma i naturen antingen som sådana eller uppkomma ur naturprodukter genom förändringar och omlagringar i molekylbyggnaden ofta svåra att följa och förklara, se genom syntes dagens ljus i hans laboratorium som pånyttfödda och då även märkta med en säker strukturstämpel.

Ur teoretisk och systematisk synpunkt särskilt anmärkningsvärda äro de av Komppa och hans elever utförda synteserna av kamferarternas och terpenernas urtyper, de s. k. nor-föreningarna. I dessa föreningar finnes ett skelett bildat av endast två kolringar utan några sidokeder. Till dem höra norkamfern, som skiljande sig från vanlig kamfer är löslig i vatten samt kolvätet norbornylan även den med intressanta egenskaper. Komppa har just under detta decennium en oerhört livlig och fruktbar arbetsperiod. Synteser av enskilda, viktiga föreningar, bland dem även heterocykliska och syntesmetoder med vidsträckt användningsmöjligheter, analytiska metoder, klarläggande av omlagringsreaktioner, fastställandet av olika föreningars stereoisomera former, hydrering av torv siktande på en framställning i teknisk skala av flytande bränsle, totalsyntesen av det viktigaste terpenet, pinen, ett arbete vilket som bäst slutföres — alla dessa arbeten kunna här blott i stora drag nämnas och icke mera närmare beskrivas. De flesta av dessa resultat giva isynnerhet åt de alicykliska föreningarnas kemi en fast verklighetsgrund. Som sådana höra de till vetenskapens hävder, där deras värde och betydelse varaktigt består.

Vetenskapens väg kan stundom vara fördold för den stora allmänheten, ty icke alltid finnas betydelsefulla och vida skönjbara resultat att bjuda på. Men då vi alla nu för tiden beundra kemins stora landvinningar t. ex. på vitaminernas och hormonernas område, må vi veta att dessa föreningar till stor del till sin kemiska byggnad tillhöra just de alicykliska förningarna och kemiskt äro nära fränder till terpen- och kamfer. Den förvånansvärda snabbhet med vilken dessa för livet ytterst betydelsefulla men det oaktat i så små mängder förekommande föreningar hava klarlagts till sin konstitution och därpå syntetiserats har möjliggjorts tack vare det grundliga forskningsarbete, som tidigare utförts inom den alicykliska kemin. På denna grund basera sig även dessa prestationer, utan dem vore de icke möjliga. Genom dem bringas i dagsljuset och till allas beskådande även en del av det arbete som mästarna på det kemiska området i vårt land och de första Gadolin-medaljörerna, Aschan och Komppa, utfört.»

Det högtidliga överlämnandet av medaljerna förrättades härefter av statsminister A. K. C a j a n d e r. Han framhöll i ett tal den andliga odlingens betydelse, ett område på vilket små nationer ärofullt kunna upptaga konkurrensen med stora, trots det att den materiella grunden för speciellt ett experimentellt forskningsarbete är svagare i små länder. Lyckligtvis är det likväl icke dessa yttre omständigheter som äro avgörande utan framför allt forskarepersonligheten, genialiteten och sökandet av sanningen för dess egen skull och icke för ära och egen vinning. De resultat som uppnås bliva ofta obeaktade av samtiden, av den stora allmänheten, som icke vant sig vid att uppmärksamma andens rekord i samma grad som den fysiska kulturens topprestationer. Vi böra därför

nu känna djup glädje över att vi äro i tillfälle visa vår högaktning för två i vetenskapens tjänst grånade män och deras förtjänstfulla verksamhet till fromma för vetenskapen i Finland och hela sitt fosterland.

Statsminister Cajander överräckte härefter medaljerna jämte adresser. Han hoppades att samtidigt som dessa medaljer äro ett erkännande åt mottagarna för deras förtjänster detta även skulle vara en sporre för deras elever att fortsätta deras arbete med dem som förebilder. Samtidigt tackade statsministern personligen prof. Aschan för den värdefulla ledning denne som lärare givit honom och skapat grunden för talarens egen vetenskapliga verksamhet, samt kansler Komppa för mångårig vänskap och samarbete.

De närvarande hyllade genom en lång applåd medaljörerna, som i hjärtliga ordalag tackade för hedersbevisningen.

Efter det Sibeliuskvartetten spelat Sibelius' *Andante Festivo* bröt man upp för att åter träffas vid en festbankett på Hotel Kämp. Här hälsade mag. H a v u l i n n a gästerna välkomna. Prof. A. I. V i r t a n e n talade under kvällens lopp till prof. Aschan och tekn.-dr H. R o s c h i e r till kansler Komppa. Tal höllos vidare av generaldirektör J a l m a r C a s t r é n och bergsrådet A n d e r s K r a m e r samt slutligen av prof. V. S i h v o n e n, som riktade sig till prof. Emil Vikström, som modellerat medaljen.

*

Gadolin-medaljen är präglad i guld och har en diameter av 60 mm. Prof. Vikström har löst sin uppgift på ett utmärkt sätt såsom nedanstående avbildningar utvisa.



Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

12. II. 1937.

§ 1. Den nyvalda ordföranden dr. Homén tackade för det honom visade förtroendet och hälsade de närvarande välkomna till det första mötet under det nya verksamhetsåret.

§ 2. Med styrelsens förord invaldes som nya medlemmar i samfundet fil. mag., provisor *Elsa Johansson*, föreslagen av professor Öholm och undertecknad Enkvist, provisor *Lennart Lindh*, föreslagen av dr Östling och ingenjör Petander, fil. mag. *Tor Wessman* och ing. *Uno Sahlberg*, föreslagna av professor Aspelund och dr Ringbom.

§ 3. Årsberättelsen upplästes. Ordföranden påpekade, att av berättelsen framgår, att år 1936 avlidit fyra medlemmar av samfundet, nämligen hedersmedlemmen, professor *Arthur Rindell* samt medlemmarna, ingenjörerna *Algot Salo* och *Jarl Lagerblad* samt apotekare *Oskar Kraemer*. Ytterligare hade samfundet under år 1937 allaredan förlorat en hedersmedlem, nämligen professor *Peter Klason*. Kondoleänstelegram hade avsänts till familjen Peter Klason och till Svenska Kemistsamfundet. De avlidnas minne hedrades genom uppstigning.

§ 4. Bokslutet för år 1936 presenterades av kassören. Revisionsberättelsen upplästes. Ordföranden överlämnade ordet åt professor Aschan, varefter styrelsens medlemmar avlägsnade sig. Styrelsen och kassören beviljades enhälligt ansvarsfrihet för år 1936.

§ 5. Ordföranden återtog ledningen av förhandlingarna. Meddelades att styrelsen uppgjort ett program omfattande 4 orienterande föredrag under år 1937.

§ 6. Meddelades att föreningen Helsingin Yliopiston Kemistit skulle fira sitt tioårsjubileum fredagen den 19 mars och inbjudit samfundets medlemmar till sitt jubileumsmöte kl. 15,30 nämnda dag.

§ 7. Undertecknad *Enkvist* höll ett föredrag om *organiska katalysatorer och deras systematiska aktivering*. Föredraget ingår i Meddelandena.

Med anledning av föredraget yttrade sig dr Östling och föredrags-hållaren.

§ 8. Professori *Yrjö Kauko* esitti tiedonannon *happamuusasteen absoluuttisesta arvosta*. Happamuusasteella eli n. k. pH:illa on monilla käytännöllisillä aloilla tärkeä merkitys. Se määrätään vertaamalla liuosten happamuutta tunnettuihin liuoksiin. Mutta myös näiden tarkka pH-arvio on toistaiseksi tuntematon. Tekijä yhdessä maisteri Airilan kanssa on laittanut liuoksen, jonka absoluuttinen pH-arvo voidaan tarkasti määritä. He käyttävät tätä liuosta ja suosittavat sitä yleensä käytettäväksi vertausliuoksena liuosten pH-arvoja määrittäessä.

§ 9. Magister *Charley Gustafsson* avgav ett meddelande om *enolbetainer och deras egenskaper och beskrev därvid några föreningar med enolbetainstruktur*. De hava i alla avseenden samma salttegenskaper som tidigare kända betainer. Detta står i strid med de resultat en tysk kemist *F. Kröhnke* erhållit. Meddelaren drog därför den slutsatsen att de föreningar som nämnda forskare erhållit icke besitta betainstruktur.

Med anledning av meddelandet yttrade sig undertecknad *Enkvist* och meddelaren.

Möte. — Kokous.

16. IV. 1937.

§ 1. Ordföranden meddelade att deltagarna i mötet beviljats fri entré å Nyhetsmässan.

§ 2: Professor *Kurt Buch* redogjorde för ett antal försök, vilka avsågo att utrüna *den fotoelektriska cellens användbarhet för pH-bestämningar*. Efter en kort exposé över den fotoelektriska effekten samt de olika slag av fotoelektriska celler, vilka för närvarande äro i bruk, gavs en närmare beskrivning av det av föredragshållaren använda instrumentet, dr *B. Langes* fotoelektriska kolorimeter enligt det s. k. spärrskiktssystemet. Instrumentet registrerar genom galvanometerutslag genomsnittlighetsdifferenser (färgdifferenser) mellan tvenne vätskor, differenser, vilka äro så ringa, att de omöjligt kunna urskiljas med ögat. pH-bestämning sker enligt samma princip som en vanlig kolorimetrisk pH-bestämning med färgindikatorer och buffertlösningar. Cellens stora känslighet medför dock även känslighet för tillfälliga inflytelser såsom variationer i belysningskällans ljusintensitet, rummets belysning, temperaturinverkan etc., varav följer, att ett bestämt galvanometerutslag ej motsvaras av en oföränderlig belysningsintensitet, utan bör denna ständigt och upprepat kontrolleras genom lämplig standard. Vid varje mätningstillfälle böra även standardbuffertlösningarnas utslag bestämmas. Noggrannheten är likväl betydligt större än vid varje kolorimeteranordning där endast ögat brukas. Vid optimal inställning av noggrannheten anger ett skalstreck med den använda färgindikatorn kresolrött 0.004—0.006 pH-enheter. De tillfälliga inflytelserna reducera dock denna noggrannhet. Med lämpliga förbättringar, främst även sådana, som avse vätskekärlens absoluta fixering, kunna dock på 0.01 pH-enheter när reproducerbara värden erhållas, även när det gäller buffertsvaga vätskor som havs- och andra naturvatten. Föredragshållaren redogjorde vidare för undersökningar, vilka avsågo utredning av temperaturinverkan vid pH-bestämningar. Med dessa bestämningar fylldes en lucka i pH-metodiken för havsvatten, vilken efter införande av nämnda instrument med några förbättringar kan anses tillfredsställande.

Med anledning av föredraget yttrade sig professor *Öholm* och föredragshållaren.

§ 3. Dr *Martti af Hällström* gav en framställning av *atomfysikens senaste resultat*. Föredraget publiceras i *Meddelandena*.

Med anledning av föredraget yttrade sig doktor *Östling*.

§ 4. Dr *Stina Gripenberg* avgav ett meddelande om *utfällningen av kalcium som oxalat*. Denna utfällning erbjuder i närvaro av magnesium som känt vissa svårigheter, som man söker överkomma genom dubbel och tredubbel utfällning. Det är emellertid möjligt att erhålla noggranna resultat även med en enda utfällning om denna utföres vid stark utspädning och i sur lösning. Då havsvatten innehåller omkring 5 ggr mer magnesium än kalcium är faran för alltför höga värden här särskilt stor. Föredragshållaren har utarbetat en metod lämplig för havsvatten, som utan att inskränka på noggrannheten tillåter en snabb och enkel bestämning av kalkhalten. Ett antal vattenprov från *Östersjön* och dess vikar hava undersökts enligt denna metod. Det har härvid visat sig, att förhållandet mellan kalk- och klorhalt i *Östersjön* är nära lika det för oceanvatten gällande, sånär som på en term, vars värde varierar i de olika havsområdena.

Med anledning av meddelandet yttrade sig professor *Buch*.

§ 5. Dr *Tor Smedslund* redogjorde på basen av en av magister *O. Bruun* författad, hittills opublicerad historik över *Wasa ångkvarn* för *Alkula blyvittfabrik*, som existerat i *Wasa* i medlet av 1800-talet.

Johan Peter Klason.

Minnestal vid Finska Kemistsamfundets möte 22. V. 1937.

Av F. W. Klingstedt.



På nyårsdagen detta år avled professor *Peter Klason* i Stockholm vid den höga åldern av närmare nio decennier. Härmed gick en frejdad och mångsidig svensk forskare på kemiens område ur tiden. Vid sitt frånfalle hade han en ovanligt rik och lång arbetsdag bakom sig. Ännu under större delen av föregående år utförde han experimentellt arbete i det laboratorium, vilket stod till hans förfogande vid Kungl. Tekniska Högskolans kemisk-tekniska institution. Intill det sista ingingo i facklitteraturen talrika bidrag av hans ständigt verksamma penna. Begåvad med ett sällsynt mått av andlig skaparkraft, naturvetenskapligt forskningsintresse och psykisk vitalitet försmådde han att efter avslutat livsverk i högskolans tjänst egna sig åt njutandet av ålderdomens rofyllda vila.

Klason var född den 4 april 1848 i Spannarps i Halland, blev student i Malmö år 1868 och idkade naturvetenskapliga studier

vid universitetet i Lund, där han år 1874 förvärvade filosofie-doktors grad. Samma år utnämndes han till docent i organisk kemi vid nämnda universitet och två år senare anställdes han därstädes som laborator. Hans verksamhet i Lund varade halvtannat decennium, under vilken tid han även bedrev studier vid några utländska kemiska laboratorier i Berlin, Leipzig och München.

Under sin studietid i Lund var *Klason Blomstrands* lärjunge och kom till följd härav i första hand att egna sitt intresse åt studiet av oorganiska problem. Hans undersökningar inom det oorganiska området gällde främst framställningen, sammansättningen och den komplexa karaktären av molybden- och platina-föreningar. Dock riktades *Klasons* intresse tidigt in på forskningar inom den rena organiska kemiens ramar. Hans arbeten under vistelsen vid Lunds universitet omfattade särskilt organiska cyan- och svavelföreningar.

1890 utnämndes *Klason* till professor i kemisk teknologi vid Tekniska högskolan i Stockholm och i denna befattning kvarstod han till uppnådd pensionsålder år 1913. Den i andligt hänseende ännu fullt vitale forskaren blev herefter lärare i kemi vid Skogshögskolan, vilken han i sitt 75:te år lämnade först 1924. För att kunna fortsätta sina vetenskapliga forskningar sökte han sig tillbaka till sin förra institution och denna kunde även bereda honom lämpligt arbetsrum, vilket han träget utnyttjade. Prof. Kullgren anför, att man t. o. m. heta sommarsöndagar kunde se den gamle mannen på väg till sitt laboratorium, mera lockad av sina undersökningar över ligninets konstitution än av solen på sitt landsställe. Som bevis på hans ovanliga arbetsförmåga ännu vid sena år anføres, att han var över 80 år gammal, då han slutförde och nedskrev en undersökning över klimatets inverkan på sammansättningen hos granträ, ett vidlyftigt arbete, vilket omfattade över 200 analyser och vid vars utförande han torde haft ringa hjälp.

I sin nya ställning som professor i kemisk teknologi vänder *Klason* resolut ryggen åt studiet av de mer eller mindre abstrakta kemiska problem, varmed han under sin Lundatid så länge varit sysselsatt. Hans intresse fångas i främsta rummet av de kemisk-tekniska problem, vilka stå i samband med sulfid- och sulfat-processerna samt vedens anatomiska byggnad och träsubstansens kemiska beståndsdelar. Den kemiska massaindustrien hade vid denna tid redan nått ett påtagligt uppsving, men de kemiska processerna vid tillverkningen av cellulosa ur trä voro med avseende på de organiska faktorerna nästan outhärliga. Likaså var kännedomen om de i cellulosatekniken använda träslagens sammansättning mycket bristfällig. Även analysmetoderna inom här berörda områden voro ensidiga och för övrigt föga utvecklade.

Genom sin grundliga skolning i organisk kemi var Klason väl skickad att gripa sig an de vida forskningsuppgifter, som här lågo förborgade och väntade på sin mästare. Med den rika begåvning och andliga rörlighet, som var Klason egen, trängde han snabbt fram på detta givande forskningsområde och redan tre år efter sin överflyttning till Tekniska högskolan publicerar Klason i Teknisk tidskrift en längre avhandling om sulfat- och sulfatprocesserna. Genom dessa undersökningar, vilka direkt anknöto sig till de tekniska förloppen, fördes kännedomen om de båda processerna ett mycket betydelsefullt steg framåt. Klasons flesta och förnämsta arbeten hänföra sig till det kemiska området av cellulostekniken, men han har även utfört banbrytande arbeten över träkolningens kemiska förlopp. Därutöver har han behandlat problem inom bryggeri-, torv- och sockerindustrien. Om hans vetenskapliga id vittnar värtaligt bl. a. ett stort av honom utgivet sammelvärk i fyra band: Kemisk-tekniska undersökningar rörande Sveriges industriellt viktigaste träslag.

Om ock många resultat av Klasons omfattande forskningar på trä- och cellulosteknikens område icke längre på grund av kemiens snabba framsteg äro egnade att giva en fullgiltig uppfattning om sammansättningen hos vedens beståndsdelar och de kemiska förloppen vid träsubstansens defibrering, bör man dock oförbehållsamt erkänna, att Klasons experimentella forskning bär en stark prägel av vederhäftighet, rik kombinationsförmåga och lycklig intuition. Detta får delvis sin naturliga förklaring genom det faktum, att Klason till stor del själv torde hava utfört det experimentella arbete, som bildar grunden för hans vetenskapliga produktion. Under den tid Klason innehade sin befattning vid Tekniska högskolan publicerade han visserligen ett antal avhandlingar tillsammans med sina medarbetare, men han experimenterade också ständigt själv.

Det skulle självfallet föra för långt, att här lämna en någorlunda fullständig översikt över Klasons omfattande vetenskapliga produktion, även om man skulle inskränka sig till hans specialområde, ved- och cellulostekniken. Jag skall endast ingå på några mera allmänna sidor av hans i många stycken rätt speciella forskning.

Vid sina arbeten över vedens sammansättning och massaframställningen eignar han icke blott uppmärksamhet åt sakens kvalitativa sida, utan bemödar sig i minst lika hög grad om att utreda de nästan helt okända kvantitativa förhållandena. Genom sina tidigaste arbeten söker han på grund av ingående undersökningar över sulfitavlutens och sulfatavlutens, den s. k. svartlutens beståndsdelar vinna klarhet om de reaktioner, vilka vid kokprocessen äga rum mellan vedens olika beståndsdelar: cellulosa, hemicellulosa, lignin, harts m. fl., och koksyrans

eller koklutens oorganiska substanser. Det är härvid icke minst tekniskt betydelsefulla spørsmål, vilka skjutas i förgrunden. Klason strävar bl. a. att på kemisk grund bilda sig en rimlig föreställning om de mängder svavel eller alkali, vilka under olika betingelser äro nödvändiga för utlösning av ligninet vid fiberframställningen. Vidare söker han beräkna de förluster av »cellulosa», vilka på grund av kokvätskornas hydrolyserande eller depolymeriserande inverkan äga rum under kokningens förlopp.

En fullständig kunskap om de kemiska reaktionerna vid massaframställningen förutsätter givetvis en ingående och allsidig kännedom om råmaterialens, vedens sammansättning. Med avseende på vedens kemiska innehåll förelågo vid sekelskiftet visserligen redan många, av olika forskare utförda undersökningar, men samtidigt ock rätt divergerande åsikter om sammansättningen. Klason söker skapa reda i begreppen och giva åtminstone tekniskt användbara definitioner för »cellulosa» och lignin. Han utarbetar nya metoder eller modifierar äldre sådana för bestämning av nämnda membranbeståndsdelar och även av en del andra vedkomponenter, såsom vedens acidylgrupper och av dess i vatten eller alkohol lösliga ämnen samt lätt hydrolyserbara kolhydrater. I sin ursprungliga eller i en något förändrad form äro en del av dessa metoder fortfarande i bruk. Och det kan tilläggas att en del av dem på utländsk botten ej rönt den uppmärksamhet de förtjänat.

Då Klason begynte sina forskningar inom vedkemi, låg frågan om ligninets och ligninderivatens framställning, egenskaper, sammansättning och konstitution i sin linda. För att fylla luckan i kemisternas och teknikernas bristfälliga kunskap om en av växtmembranernas huvudkomponenter, just den, med vilken kokvätskorna vid massaframställningen främst reagera, egnade sig Klason med grundlig iver åt att undersöka ligninet. Med tiden kommo hans träkemiska forskningar att till alldeles övervägande del behandla detta ämnes kemi, framför allt konstitutionsfrågan. Trots Klasons och många andra forskares ansträngningar äro denna fråga och överhuvudtaget hela ligninproblemet som bekant ännu ej på långt när klarlagda. Klasons undersökningar ledde i varje fall till vissa anmärkningsvärda resultat, vilka med avseende på huvudtanken angående ligninets sammansättning synas bliva bestående, åtminstone i fråga om ligninet i granved, Klasons främst använda råmateriel vid hans vedkemiska arbeten. Han gör beträffande ligninet i motsats till tidigare forskare bl. a. gällande, att det är en aromatisk substans, att det utgör en komplicerad kondensationsprodukt av koniferylalkohol eller koniferylaldehyd. Hans uppfattning om ligninets konstitution skiftar visserligen i detaljer rätt mycket under årens lopp, i den mån nya experimentella

fakta se dagen och frammana förändrade föreställningar om molekylens byggnad hos den fantasifulle forskaren. Men han har i alla fall givit uttryck åt den rimliga uppfattningen, att ligninet icke är något i vanlig kemisk mening enhetligt ämne och ådagalagt, att dess reaktioner med bisulfitet och svavelsyrligheten i koksyrans vid sulfittkoket äro komplicerade kemiska processer. De kunna leda till derivat av i viss mån växlande sammansättning, beroende på reaktionsbetingelserna.

Ifråga om sulfitprocessen har Klason egnet uppmärksamhet åt frågan om koksyrans spontana förändringar vid lagring; han har påvisat den ogynnsamma katalytiska effekten av små mängder selen i sulfitsyran, fastställt orsakerna till det i cellulosaindustriens barndom icke alldeles ovanliga förhartsningsfenomenet, vilket går under namn av svartkok och lämnar en mörkfärgad, mindervärdig fiber, bearbetat den ännu ej helt lösta frågan om sulfitulternas utnyttjande. Bland kemiska problem, vilka tilldragit sig Klasons intresse, kan ytterligare nämnas frågan om oskadliggörandet av de illaluktande, merkaptan- och sulfidhaltiga gaserna, vilka uppstå vid sulfatfabrikerna och vilka hava väckt mycken förargelse bland allmänheten.

Då man söker värdesätta Klasons arbeten över träsubstansen och cellulosaprocesserna kan man icke endast fastslå, att de frambragt många betydelsefulla resultat, utan att de även verkat i hög grad sporrande och befruktande på andra forskares undersökningar och föreställningar inom detta specialområde av den tillämpade kemien.

För att klarlägga det komplicerade förloppet vid träkolningen har Klason tillsammans med olika medarbetare utfört en serie omfattande arbeten över hithörande kemiska spörsmål. Han har härvid tillämpat en högvakuumteknik, varigenom han experimentellt lyckats bemästra den häftiga, exoterma sönderdelningsprocessen vid vedens upphettning. Han har sålunda kunnat verkställa torrdestillationen i två avsnitt och genom kvantitativa undersökningar av de bildade produkterna i primär- och sekundärstadiet förmått i väsentliga drag klarlägga träkolningsförloppet.

Genom undersökningar över barrträdens balsam, kåda och harts fann Klason, att de nativa hartssyror, av honom kallade sapinsyror, icke äro identiska med syror i harts, som blivit upphettat eller destillerat och att dessa sapinsyror ytterst lätt oxideras i luften under bildning av amorfa oxisyror. Han framhåller betydelsen av denna egenskap för trädet, som utnyttjar kådan som särbeklädnad. Även i andra sammanhang berör han stundom den fysiologiska betydelsen av vedens komponenter, särskilt på tal om ligninet.

Av Finska Kemistsamfundet kallades Klason till hedersledamot år 1928.

De, som varit Klasons elever eller som annars stått honom personligen nära, hava framhållit att han som lärare var synnerligen högt skattad. Professor Kullgren karaktäriserar honom bl. a. sålunda: Hans stora kunskaper och hans starka fantasi kunde ofta giva blyxtbelysningar av förhållanden, som därvid framträdde i ny dager. Man kände att han var en egenartad och utpräglad personlighet. Han behövde ej med konstlade medel söka vinna sina elevers aktning och tillgivenhet. Han var sig själv och det var nog.

Varken är eller akademisk verksamhet kunde helt utplåna den forna lundensarens studentikosa drag. Klason har själv vid en för honom anordnad festlighet på ett målande sätt karaktäriserat sig själv och belyst ungdomligheten i sitt sinne med orden: Jag skall tala om för er i förtroende, kära vänner, att jag i själva verket alltid känt mig som en överliggare. Och han torde vid annat tillfälle hava sagt, att han aldrig blivit riktigt fullvuxen. Inför denna självbekännelse undrar man föga över, att han som ungefär 60-åring stiftade en klubb bland de samtida kemiestuderandena vid Tekniska högskolan med sällskaplighet till syfte. I denna krets var han åter Lunda-student, om än något klokare, mera beläst och mera kultiverad än de flesta, säger en minnestecknare.

Klason hade en påtaglig stilistisk begåvning. Det vilar pregnans, klarhet och ofta en viss enkel charm över vad han skriver. Detta sammanhänger väl med att hans intressen jämväl omfattande humaniora, han stod på den klassiska bildningens förnäma grund och hämtade i sina originella, livfulla och medryckande tal ofta välfunna bilder och citat ur den klassiska literaturen, gärna från den manliga, friska, hellenska föreställningskretsen. Som ett belysande prov på Klasons stilart — här gäller det veden — må jag återgiva det inledande stycket till den märkliga uppsats om sammansättningen av granens ved och de kemiska processerna vid framställning av cellulosa därur han offentliggjorde år 1893, ett av Klasons betydelsefullaste arbeten om cellulosaframställningen.

»Låtom oss i flyktiga drag erinra oss ett trädens enkla levnads-saga.

Dess lilla frö innehåller anlagen till det blivande trädets olika delar, dess stam och rot. En lycklig slump bäddar ned det någonstädes i jorden. Det, liksom alla levande väsen, känner väl sitt mål, det skall frambringa en talrik och kraftig avkomma. Men därtill fordras riklig näring, ett långt liv. En del av denna näring skall hämtas ur jorden, och det behöver därför ej blott »en god situation», utan även en fast stödjepunkt i livet. Tack vare den fina mekanism, varigenom fröet kan insupa vatten samt den väl beredda och väl förvarade reskost, som det ur modren erhållit, spränger alltså den späda plantan sitt hölje

och gror. Det är sedan framför allt sol och luft den behöver, ty träden äro mer än andra ljusets barn.

Den unga plantan skjuter därför med kraft undan den höljande jorden, och nu först börja dess näringsomsorger. Många kamrater runt omkring henne göra på samma sätt som hon. Det finnes ej mer än ett sätt att reda sig. Den som kan skjuta sina rötter djupast ned eller vidast omkring, den har herraväldet i jorden, och den som kan utveckla den bladrikaste kronan, den har övertaget ovan jorden; den åter slutligen, som mäktar lyfta sin krona högst, den tar solens bästa näring, just hon får den rikligaste födan.

Därtill behöves en stam, som kan stå emot vindarnas och än mer de starka stormarnas påkänningar, en stam som kan automatiskt pumpa upp den av rötterna beredda oorganiska näringslösningen ända till de översta bladen, och som kan åter låta den beredda organiska näringsvätskan sjunka och fördela sig till trädets olika delar i mån av behov; som kan under den goda tiden eller sommaren tjäna som förråds-kammare för det överflöd av beredd näring, som skall underhålla livet under den kalla vintern. Denna stam måste växa ut på samma gång i omfång som i höjd, den måste uppföras av ett material både lätt och fast, segt och elastiskt, den måste slutligen ha ett vattentätt, antiseptiskt förband, som utgör både dess skydd och värn.

Det är sålunda mångsidiga ändamål i trädets liv, vartill dess stam skall tjäna — och när detta liv avbrytes, så övergår stammen i människans tjänst. Det har den gjort i årtusenden, det kommer den väl alltid att göra.»

Vida omkring och djupt ned sköt Klason sin forsknings rötter inom det område som var hans och högt mäktade han lyfta och breda ut sin lärdoms krona över cellulsaforskningens jungfruliga marker.

Genom sin vetenskapliga gärnings höga resning skall Klason för all framtid höra till de store bland Nordens kemister.

Über die Acidyle des Holzes.

Holzchemisches Institut der Åbo Akademie.

F. W. Klingstedt.

Es ist schon längst bekannt, dass das Holz bei Hydrolyse mit alkalischen oder sauren Mitteln bei Zimmertemperatur oder gelinder Erhitzung Ameisensäure und Essigsäure abspaltet. Wenn man das Holz unter milden Bedingungen hydrolysiert, ist die Menge der Ameisensäure zwar gering, die Säure ist aber immer nachweisbar und kann analytisch leicht quantitativ bestimmt werden. Aus den Untersuchungen von *Schorger*¹⁾ geht ziemlich eindeutig hervor, dass der Acidylgehalt der Laubhölzer bedeutend grösser ist als derjenige der Coniferen. Durch Hydrolyse mit 2.5 procentiger Schwefelsäure bei 100° C. fand er bei verschiedenen Harthölzern einen Gehalt an 4.30 bis 5.79 Proz. Essigsäure, bei den Coniferen dagegen nur 0.71 bis 1.79 von Hundert.

Man ist früher im allgemeinen der schon von *Cross* vorgeführten Ansicht beigetreten, dass die genannten Säuren aus Acetyl- und Formylgruppen entstehen, und dass diese Gruppen *nur* am Lignin gebunden sind²⁾. *Klason*³⁾ hat sich noch im Jahre 1932 dieser Auffassung angeschlossen, obwohl damals schon experimentelle Tatsachen vorlagen, die eine solche Auffassung nicht zulassen. Er nimmt überdies an, dass die Ameisensäure aus der nach *Freudenberg* im Lignin vorhandenen Methylendioxy-Gruppe entsteht, und stellt unter solcher Voraussetzung Berechnungen über die Zusammensetzung des Lignins und Holzes an. Dass diese Berechnungen nunmehr keinen Sinn haben, folgt unzweifelhaft aus den experimentellen Arbeiten des letzten Jahrzehnts.

Schon aus einigen Beobachtungen von *Dore*⁴⁾ schien hervorzugehen, dass die Acetylgruppen bisweilen auch an den Kohlenhydraten des Holzes gebunden sein können. Sowohl *Hawley* und *Wise* wie *Hägglund* haben auch in ihren Büchern²⁾ betont, dass die Frage nach der Bindung der Acidyle im Holz nicht als klargelegt betrachtet werden kann. Dass wenigstens *ein Teil* der Acetyle nicht dem Lignin angehören, geht tatsächlich aus den Untersuchungen von *E. Schmidt*⁵⁾ über die Zusammensetzung des Buchenholzes hervor. Er hat vor einigen Jahren festgestellt,

dass ein aus der erwähnten Holzart isoliertes Xylan acetylhaltig ist. Später hat schliesslich *Ritter*⁶⁾ nachgewiesen, dass die s. g. *Holocellulose*, welche sämtliche Kohlenhydrate des Holzes umfasst, die *leicht abspaltbaren* Acetylgruppen enthält. Bei seinen Untersuchungen hat er sowohl Nadelholz (white spruce, *Picea canadensis*) wie Laubholz (maple, *Acer saccharum*; white oak, *Quercus alba*) verwendet. *Hägglund*⁷⁾, der aus Fichtenholz *Holocellulose* dargestellt hat, findet zwar, dass diese nur 60 Proz. der Acetylene des Holzes enthält. *Ritter*⁸⁾ hat indessen betont, dass *Hägglund* ein solches Ergebnis nur deswegen erhalten hat, weil er bei der Bleichung seines Rohpräparates nicht eine *neutrale*, sondern eine etwas alkalische Hypochloritlösung verwendet hat. Aus meinen noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen über die Zusammensetzung der *Holocellulose* der Fichte scheint hervorzugehen, dass die Bemerkung von *Ritter* richtig ist. Bei der Beurteilung der Ergebnisse der beiden Forscher soll indessen beachtet werden, dass sie den Acetylgehalt in ganz verschiedener Weise bestimmt haben.

Wenn man festzustellen versucht, wie gross der Gehalt an präformierten, leicht verseifbaren Acidylgruppen im Holz ist, hat man selbstverständlich zu entscheiden, welche Analyse-methode im betreffenden Falle zuverlässige Ergebnisse gibt. Bei allen chemischen Reaktionen, welche man mit dem Holz ausführt, muss man ja sich der wesentlichen Tatsache erinnern, dass das isolierte Holz kein chemisches Individuum ist und dass es nicht nur ein kompliziertes Gemisch von verschiedenen, hochmolekularen, organischen Substanzen darstellt, sondern dass es ein organisierter Körper, ein lebloses, erstarrtes Überbleibsel mancher verwickelten Lebensvorgänge der Pflanzenzelle ausmacht. Es ist nicht ohne weiteres anzunehmen, dass z. B. eine analytische Methode, die bei verhältnismässig weichem Nadelholz richtige Werte gibt, auch bei dichtem Laubholz verwenbar ist.

Methoden zur Bestimmung der Acidyle.

*Schorger*¹⁾ hat den Acidylgehalt durch 3 stündiges Kochen des Holzes mit 2.5 prozentiger Schwefelsäure bestimmt. Aus einem Teil des Hydrolysats wurden die Fettsäuren im Vakuum (40—50 mm) abdestilliert und mit 0.05-n Natronlauge titriert. Durch Zugabe von gesättigter Mercurichlorid-Lösung zum neutralisierten und eingeengtten Destillat und 2 stündiges Kochen hat er ausserdem die Menge der Ameisensäure ermittelt.

Pringsheim und *Magnus*⁹⁾ sind der Meinung, dass die Acidylgruppen nicht vollständig durch diese Methode erfasst werden können. Ausserdem haben schon *Cross* und seine Mitarbeiter¹⁰⁾ nachgewiesen, dass die Menge der flüchtigen Säuren, vor allem

die der Ameisensäure, bedeutend zunimmt, wenn die Konzentration der Schwefelsäure erhöht wird. Auch *Klason* und *Hägglund*¹⁷⁾ haben gelegentlich beobachtet, dass die Methode von *Schorger* nicht immer zu befriedigenden Ergebnissen führt.

Nun hat auch *Ritter* die Hydrolyse in saurer Lösung ausgeführt und dabei die Methode von *Freudenberg*¹¹⁾ angewendet. Diese Verseifungsmethode, welche sich auf die Einwirkung von p-Toluolsulfosäure in alkoholischer Lösung gründet, ist von *Freudenberg* für die Acetylbestimmung bei acetylierten Gerbstoff-Präparaten ausgearbeitet worden. Meines Wissens hat man zur Zeit nicht erwiesen, dass sie als Verseifungsmethode allgemein verwendet werden kann und aus den Arbeiten von *Ritter* ist auch nicht ersichtlich, ob er festgestellt hat, dass sie für acetylierte Kohlenhydrate, besonders so wie diese im Holz vorkommen, richtige Werte gibt. Es scheint, dass er lediglich nur ermittelt hat, dass man durch Hydrolyse von Holz und *Holocellulose* nach der letztgenannten Methode denselben Acetylgehalt findet, wenn man den für *Holocellulose* gefundenen Wert auf das Holz umrechnet. Er hat streng genommen also festgestellt, dass diejenigen Acetylgruppen, welche im Holz durch saure Hydrolyse mit p-Toluolsulfosäure abgespalten werden, nicht am Lignin, sondern an den polymeren Kohlenhydraten des Holzes sitzen.

Cross und *Bevan*¹²⁾, *Klason*¹³⁾, *Ederer*¹⁴⁾, *Holmberg*¹⁵⁾ u. a. haben beobachtet, dass verdünnte, alkalische Lösungen bei Zimmertemperatur oder mässiger Erwärmung unter atmosphärischem Drucke Acidyle aus dem Holz leicht abspalten. Sowohl *Klason* wie *Hägglund* haben bei mehreren Untersuchungen die von dem erstgenannten Forscher eingeführte Methode verwendet, nach der das Holz mit gesättigtem Kalkwasser bei 60° digeriert wird. Da sich die Schwefelsäure mit Wasserdämpfen in geringer Menge verflüchtigt und da es in vorliegendem Falle auf die Bestimmung von verhältnismässig kleinen, aber langsam verdampfenden Säuremengen ankommt, schreibt *Klason* vor, das alkalische Filtrat mit Phosphorsäure zu versetzen und sodann eine Destillation mit strömendem Wasserdampf vorzunehmen. Nach *Holmberg*¹⁵⁾ wird das Holz mit 2-n Natronlauge zwei Tage bei Zimmertemperatur digeriert, wonach man die flüchtigen Säuren nach Ansäuerung abtreibt.

Klason hat seine Kalkmethode an Fichten-, Buchen-, Birken- und Eichenholz geprüft und aus den gefundenen Acidylgehalten erschlossen, dass die Methode allgemein verwendbar ist. Ob das von ihm bevorzugte Verfahren mit Rücksicht auf die vorgeschriebene Temperatur und Erhitzungsdauer tatsächlich geeignet ist, vergleichbare Werte zu geben, kann indessen angezweifelt werden, weil *Klason* in einer Abhandlung kurz er-

wähnt, dass er durch die Hydrolyse von Fichtenholz 12 St. bei 100° C mehr Essigsäure als bei 60° C. erhalten hat¹⁶⁾.

Da ich aus dem Schrifttum den Eindruck bekommen habe, dass die Frage nach dem genauen Gehalt des Holzes an leicht verseifbaren Acidylen nicht ganz klargelegt worden ist, habe ich einige Versuche gemacht, um durch vorsichtige Hydrolyse diesen Gehalt so genau wie möglich im Holz und in den daraus dargestellten Cellulosen zu bestimmen. Ein Teil meiner Ergebnisse mag schon jetzt veröffentlicht werden.

Eigene Untersuchungen.

Schon die ersten Versuche zeigten lediglich an, dass die Methode von Schorger zu niedrige Werte gibt. Wie aus der Tabelle und Figur 1 ersichtlich ist, erhält man besonders bei den Laubhölzern bedeutend kleinere Werte für den Gehalt an Essigsäure als durch die Methode von Klason in der von mir angewendeten Form.

	nach Schorger	nach Klason
White spruce ¹⁾	1.59 %	2.25 %
Fichte ²⁾	1.44 »	2.06 »
» ³⁾	1.22 »	—
Kiefer ²⁾	1.40 »	2.30 »
Aspe ²⁾	4.17 »	5.93 »
Rotbuche ²⁾	2.34 »	6.30 »

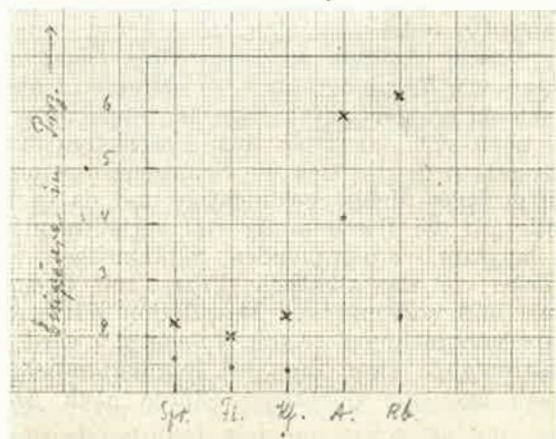


Fig. 1. Spr = Spruce, Fi = Fichte, Kf = Kiefer, A = Aspe, Rb = Rotbuche
 . . . nach Schorger
 × × × eigene Ergebnisse

¹⁾ A. W. Schorger, J. Ind. Eng. Chem. 1917, 9, 556. ²⁾ J. König und E. Becker, Ang. Chem. 1919, 32, 155. ³⁾ E. Hägglund et al. Svensk Papp-Tidn. 1934, 37, 164. — Meine Werte sind aus Analysen bei 80° C berechnet.

Wenn man die Werte vergleicht, findet man, dass man bei den Nadelhölzern durch die Schorger'sche Methode nur rund dreiviertel von der Acetylmenge erfassen kann und dass die Methode bei Laubhölzern zu noch schlechteren Ergebnissen führen kann. Da fast alle quantitative Angaben in der Schrifttum sich auf diese Methode beziehen, müssen sie als wertlos bezeichnet werden.

Da es sich somit erwiesen hatte, dass die saure Hydrolyse nach Schorger unvollständig ist, erhob sich die Frage, wie vollständig die Acidyle durch die von der p-Toluolsulfosäure vermittelte Alkoholyse nach Freudenberg abgespalten werden. Vorläufig habe ich in dieser Richtung nur einige Versuche ausgeführt. Aus diesen Analysen geht unzweideutig hervor, dass man mit der erwähnten Methode wenigstens bei den Nadelhölzern Acidylgehalte findet, welche gut mit denjenigen übereinstimmen, die man bei 100° C. durch die Kalkmethode bekommt.

	Ges. Acidyl als Essigsäure	Essigsäure	Ameisensäure
<i>Fichte</i>			
Kalkmethode	2.50 %	2.08 %	0.33 %
Nach Freudenberg	2.49 »	2.10 »	0.30 »
<i>Kiefer</i>			
Kalkmethode	2.63 »	2.30 »	0.24 »
Nach Freudenberg	2.50 »	2.18 »	0.23 »
<i>White Spruce</i>			
Kalkmethode	2.45 »	2.22 »	0.18 »
Nach Freudenberg ¹⁾	2.53 »	1.97 »	0.56 »

Beim White spruce haben wir zwar etwas mehr Essigsäure und bedeutend weniger Ameisensäure als Ritter gefunden (1.97 % Essigsäure, 0.56 % Ameisensäure nach R.). Ob dieser Unterschied von einer verschiedenen Zusammensetzung des Holzes oder von der analytischen Methode abhängig ist, mag bis auf weiteres dahingestellt werden.

Die Ergebnisse von Ritter, wonach die leicht verseifbaren Acidyle des Holzes an den Kohlenhydraten gebunden sind, müssen folglich als richtig bezeichnet werden.

Die Formylgruppen des Holzes.

Ob das Holz tatsächlich Formylgruppen enthält oder ob die Ameisensäure durch destruktive Zersetzung der Holzbestandteile auf irgend eine Weise bei der Einwirkung von Säure oder Base in kleiner Menge entsteht, konnte früher nicht festgestellt werden. Schorger²⁾ führt in seinem Buche (S. 105) in dieser Frage folgendes an: » A slight amount of formic acid is formed

¹⁾ G. J. Ritter u. E. F. Kurth, Am. Chem. J. 1934, 56, 2720.

simultaneously, but it is questionable if formyl groups are actually present, since it is characteristic of hexose carbohydrates to decompose to laevulinic and formic acids on boiling with dilute acids.»

Da *Holmberg*¹⁵⁾ gefunden hat, dass sich Ameisensäure bei Einwirkung von 2-n Natronlauge bei Zimmertemperatur bildet, und da ich festgestellt habe, dass gesättigtes Kalkwasser schon bei 40° C Bildung von Ameisensäure veranlasst, kann wohl das Vorkommen von Formylgruppen im Holze kaum in Abrede gestellt werden.

Welche Bestandteilen des Holzes die ameisensäurebildenden Gruppen angehören, wurde früher nicht näher untersucht. Die Ansicht *Klasons*, dass die Ameisensäure aus der Methylen-dioxyl-Gruppe entsteht, ist rein spekulativ, obwohl sie als ziemlich naheliegend bezeichnet werden muss. Aus der Untersuchung von *Ritter* über die Zusammensetzung des Holzes von *White spruce* folgt indessen, dass die Formylgruppen bei dieser Holzart in der Holocellulose zu finden sind. Da es für das Konstitutionsproblem des Lignins bedeutungsvoll ist zu wissen, aus welcher Quelle die Ameisensäure herrührt, habe ich untersucht, ob die Formylgruppen auch bei der Fichte (*Norway spruce*) an den Polysacchariden gebunden sind und wie leicht sie hydrolysiert werden.

Darstellung der Holocellulose.

Die Holocellulose habe ich aus feingemahlenem Fichtenholz isoliert. Dabei wurde eine Methode verwendet, welche von der *Ritter*'schen etwas abweicht. Anstatt das chlorierte Lignin aus dem Holze durch Pyridin und Alkohol wegzubringen, habe ich als Base Ammoniakgas verwendet. Im Extraktionsapparat wurde das nach *Ritter* chlorierte Holz mit 95-proz. Alkohol ausgekocht und gleichzeitig Ammoniakgas durch den Kolben geleitet. In dieser Weise kann man das verhältnismässig teure und übelriechende Pyridin vermeiden. Nach der darauf folgenden Einwirkung von neutralem Chlorkalklösung erhält man eine ligninfreie Holocellulose in einer Ausbeute von 70 Proz.

Wenn man nicht absoluten Alkohol verwendet übt das Ammoniak eine schwach verseifende Einwirkung aus, wie aus den folgenden Bestimmungen der Ameisensäure und Essigsäure näher erhellt. Dabei wurden auch die Acidyle der Holocellulose durch die Kalkmethode (80° C) ermittelt.

Fichte.

	Im Holz.		In der Holocellulose nach d. Kalkmeth. (80° C)
	Kalkmeth. 100° C	Nach Fr-rg.	
Auf Holz berechnet:			
Essigsäure	2.08 %	2.10 %	0.36
Ameisensäure	0.33 »	0.30 »	0.21

Durch die Einwirkung der Base ist der grösste Teil der Acetylen von der Holocellulose abgetrennt worden. Die leicht eintretende Hydrolyse steht mit den Beobachtungen von *Ritter* im Einklang und erklärt ohne weiteres, weshalb *Hägglund* in der von ihm erhaltenen Holocellulose zu wenig Acetyl fand. Die ameisensäurebildenden Gruppen sind zum grössten Teil bei der Holocellulose geblieben und die Ameisensäure kann wohl nur aus Formylgruppen entstanden sein. Die nicht verseiften Formyle entsprechen dem Anteil, welcher erst bei höherer Temperatur (rund 100° C) durch Kalkwasser herausgelöst wird. Die schon bei niedriger Temperatur (40° C) aus dem Holz erhältlichen Formyle sind wie die leicht verseifbaren Acetylen selbstverständlich bei der Darstellung der Holocellulose durch das Ammoniak weghydrolysiert worden. Sämtliche Formylgruppen, die durch gelinde Hydrolyse aus dem Holz entfernt werden können, gehören somit den Kohlenhydratbestandteilen des Fichtenholzes an.

Die Kalkmethode.

Klason hat, wie schon oben bemerkt wurde, seinerzeit gefunden, dass die Ausbeute an Essigsäure bei 100° C grösser ist als bei 60° C. Weshalb sich *Klason* nun gerade für die letztgenannte Temperatur bei der Essigsäurebestimmung im Holz entschieden hat, erscheint unter solchen Umständen gewissermassen fraglich. Wenn man auf Grund seiner Angaben den Gehalt des Holzes an Acidyl als Essigsäure berechnet, findet man bei 60° 2.1 %, bei 100° 3.1 %. Die Differenz ist somit beträchtlich. Um den Einfluss der Temperatur zu untersuchen, wurden deswegen mehrere Versuche sowohl an Nadel- wie Laubholz angestellt. Es schien mir einerseits nötig solche Versuche anzustellen, da *Klason* anscheinend die Einwirkung dieser Versuchsbedingung nicht näher festgestellt hat. Da man andererseits bei vergleichenden Untersuchungen über die Zusammensetzung einer bestimmten Holzart aus verschiedenen Gegenden, Standorten, wechselnden Alters u. s. w., wo es im allgemeinen auf ziemlich kleine Unterschiede ankommt, möglichst einwandfreie Methoden bedarf, konnte es vom Interesse sein, die Bedeutung des Temperaturfaktors festzustellen.

Mehrere Analysen wurden bei 40, 60, 80 und 100° C ausgeführt, wobei die Dauer der Erhitzung nach *Klason* drei Stunden ausmachte. Die Versuche umfassten 5 Nadelhölzer und zwar *Fichte*, *Kiefer*, *White spruce*, *Black spruce* und *Red spruce*¹⁾, weiter 2 Laubhölzer, *Aspe* und *Robuche*.

¹⁾ Die *Fichte*, *Aspe* und der *Kiefer* waren einheimisch, die *Buche* aus Schweden und die *Spruce*-arten aus U. S. A. Der Firma *Price & Pierce* Lim., London, welche mir die amerikanischen Holzarten gesandt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

Bei der niedrigsten Temperatur werden die Acidyle der Nadelhölzer schon fast vollständig hydrolysiert, während sie aber bei den Harthölzern erst von 60° C an fast quantitativ freigelegt werden. Wie aus der Tabelle und Figur ersichtlich ist, steigt die Ausbeute von der letztgenannten Temperatur nur unbedeutend an. Die Steigerung bezieht sich in erster Linie auf die Ameisensäure.

<i>Fichte:</i>	40°	60°	80°	100°
Essigsäure	2.01	2.01	2.06	2.08
Ameisensäure	0.14	0.12	0.16	0.33
<i>Kiefer:</i>				
Essigsäure	2.03	2.23	2.30	2.31
Ameisensäure	0.13	0.12	0.22	0.25
<i>White Spruce:</i>				
Essigsäure	2.12	2.21	2.26	2.22
Ameisensäure	0.10	0.07	0.10	0.18
<i>Red Spruce:</i>				
Essigsäure	2.00	—	2.15	} 2.54
Ameisensäure	0.13	—	0.26	
<i>Black Spruce:</i>				
Ges. Acidyl	1.68	—	1.92	1.96
<i>Aspe:</i>				
Essigsäure	5.58	5.85	5.93	5.94
Ameisensäure	0.17	0.19	0.33	0.46
<i>Rotbuche:</i>				
Essigsäure	5.73	6.27	6.30	6.37
Ameisensäure	0.14	0.18	0.21	0.27

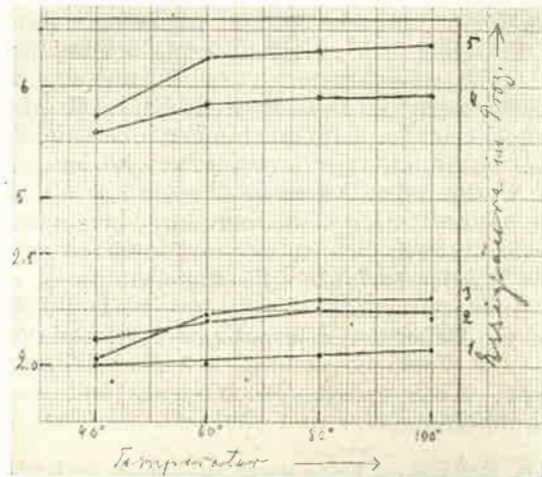


Fig. 2. 1. Fichte, 2. White Spruce, 3. Kiefer, 4. Aspe, 5. Rotbuche.

Durch eine weitere Versuchsreihe habe ich untersucht, ob die Erhitzungsdauer vielleicht einen nennenswerten Einfluss auf die Ausbeute haben würde. Dabei sind folgende Ergebnisse bei 60° C erhalten worden. Die Werte geben den gesamteten Acidyl, als Essigsäure berechnet, an und werden den bei 100° C erhaltenen Werten gegenübergestellt.

<i>Kiefer:</i>	3	6	9	12	15	100°
Acidylgehalt	2.41	2.54	2.60	—	—	2.63
<i>Aspe:</i>						
Acidylgehalt	6.03	5.95	6.00	—	—	6.54
<i>Rotbuche:</i>						
Acidylgehalt	6.55	6.33	6.75	6.64	6.60	6.71

Die verlängerte Zeit hat somit keinen merklichen Einfluss auf die Ausbeute. Besonders beim Kiefer, der zuerst untersucht wurde, hängen die kleinen Unterschiede nur von Versuchsfehlern ab.

Hägglund und Mitarbeiter¹⁷⁾ haben bei Untersuchung von Fichtenholz aus sehr verschiedenen Gegenden in Schweden und aus verschiedenen Teilen des Stammes gefunden, dass der Acetylgehalt zwischen 1.65 und 2.15 Proz. wechselt und dass der Gehalt gegen die Stammspitze oft etwas steigt, z. B. von 1.88 bis auf 2.08.

Mittelst der von mir verschärften Kalkmethode habe ich eine vergleichende Analyse zweier Proben von Fichtenholz aus östlichem Finnland ausgeführt. Das schnellwüchsige Holz enthielt 4.1, das dichte Holz 11.7 Jahrringe pro cm. Die Unterschiede gehen aus nachstehender Zusammenstellung hervor. Die Erhitzungszeit war wie gewöhnlich 3 Stunden.

	60°		100°	
	schnellw.	dicht.	schnellw.	dicht.
Gesamtacidyl	2.25	2.08	2.53	2.50
Essigsäure	2.10	1.92	2.15	2.11
Ameisensäure	0.11	0.12	0.28	0.30

Die Unterschiede sind bei 60° C in Bezug auf die Essigsäure nicht bedeutend und fallen bei 100° C fort. Die bei 60° gefundene Differenz ist keine zufällige, denn die Werte, welche bei dieser Temperatur erhalten worden sind, haben sich aus sehr genau ausgeführten und ausgezeichnet miteinander übereinstimmenden Analysen ergeben. Die Acidyle werden zwar aus dem dichteren Holz kaum schwerer als aus dem leichteren abgespalten. Da die Hydrolyse jedoch bei 100° vollständiger ist, scheint nur diese Temperatur eine geeignete Vergleichstemperatur zu sein.

Der Einfluss der Phosphorsäure.

Bei der Ausarbeitung seiner Methode hat *Klason* die Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt, weil er die schon von *anderen* gemachte Beobachtung bestätigt hatte, dass die Schwefelsäure mit strömendem Wasserdampf etwas flüchtig ist. Er hat dabei angenommen, dass man durch einen gut wirkenden Tropfensammler die Phosphorsäure verhindern kann, bei der Destillation überzugehen. Diese Annahme ist selbstverständlich richtig, falls sich die Phosphorsäure nicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Leider verhält es sich gerade umgekehrt. Wie aus den im Versuchsteil angeführten Angaben ersichtlich ist, geht die Phosphorsäure mit strömendem Dampf langsam über.

Auf Grund dieser Beobachtung musste ich eine Korrektur anbringen, deren Grösse durch Blindversuche an den verschiedenen Destillationsapparaten festgestellt wurde. Die Destillation wurde in der im Versuchsteil näher beschriebenen Weise so lange fortgesetzt, bis der Laugenverbrauch bei der Titration den bei der zugefügten Mineralsäure festgestellten Betrag erreicht hatte. Wenn man die Destillation genau ausführt, erhält man bei Parallelversuchen auf diese Weise sehr gut miteinander übereinstimmende Werte.

Die Methode von Freudenberg.

Die von mir in der Ausführung verbesserte *Klason'sche* Kalkmethode wurde mit der *Freudenberg'schen* Methode vorläufig nur bei Fichte und Kiefer verglichen. Wie aus den beigefügten Tabellen zu sehen ist, stimmen die Analysen gut überein, besonders wenn man die bei 100° C erhaltenen Werte berücksichtigt. Folgende Zusammenstellung mag beigefügt werden:

	Kalkmethode 100° C	Nach Freudenberg
<i>Kiefer:</i>		
Ges. Acidyl	2.58	2.50
Essigsäure	2.26	2.18
Ameisensäure	0.24	0.23
<i>Fichte:</i>		
Ges. Acidyl	2.50	2.49
Essigsäure	2.08	2.10
Ameisensäure	0.33	0.30

Nach *Freudenberg* soll man die Substanz dreimal nacheinander mit Alkohol und Säure behandeln. Bei der von uns untersuchten Probe des Kiefers waren wir jedoch **gezwungen**, die Destillation sechsmal zu wiederholen. Übrigens mag **erwähnt** werden, dass man mit käuflichen Präparaten der p-Toluolsulfosäure nicht immer einwandfreie Ergebnisse erhält. Die Säure enthält oft Verunreinigungen, die mit dem Alkohol übergehen und etwas

Lauge verbrauchen. Man muss sich durch **Blindversuche** überzeugen, dass die benutzte Sulfosäure **hinreichend** rein ist, wenn man genaue **Ergebnisse** erhalten will.

Wie andere Holzarten sich bei der Alkoholyse mit p-Toluolsulfosäure verhalten, habe ich noch nicht näher untersucht, da ich mich zunächst mit Versuchen beschäftigt habe, die Acidylbestimmung in Bezug auf schnelle Ausführung zu verbessern.

Die Methode von Holmberg.

Wir haben auch einige Versuche gemacht, um die Methode von *Holmberg* zu prüfen und dabei gefunden, dass sie bei vergleichenden Versuchen zu gut reproduzierbaren Ergebnissen führt, wenn man bei der Ansäuerung Phosphorsäure verwendet und bei der Berechnung der Analysen die bezügliche Korrektur anbringt. **Vorläufig** wurde nur die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren **bestimmt**. Die erhaltenen Werte entsprechen, wie die nachstehende **Zusammenstellung zeigt**, etwa denjenigen, welche bei der Anwendung der Kalkmethode bei 100° C erhalten worden sind.

	Kalkmethode 100° C	Natronmethode Zim. temp.
Ges. Acidyl, ber. als Essigsäure:		
<i>Fichte</i>	2.50	2.40
<i>Kiefer</i>	2.63	2.47
<i>Rotbuche</i>	6.72	7.14

Allgemeine Gesichtspunkte.

Wie einzelne Versuche von *Klason* ergeben haben, kann man auch durch saure Hydrolyse mit Schwefelsäure oder sogar Phosphorsäure in wässriger Lösung die leicht **verseifbaren Acidyle** abspalten, wenn man lange genug die Mischung erhitzt.¹³⁾ Die Bestimmungen können jedoch mit der Kalkmethode schneller ausgeführt werden und noch einfacher scheint die p-Toluolsulfosäuremethode zu sein. Aber auch diese Methode ist zeitraubend und mag wohl durch eine einfachere Methode ersetzt werden können. Unsere Versuche in dieser Richtung sind jedoch noch nicht zur Abschliessung gekommen.

Durch die von mir und von anderen Forschern ausgeführten Untersuchungen, welche oben referiert worden sind, ist die Frage nach der Bildung von flüchtigen Säuren aus dem Holze selbstverständlich nicht restlos beantwortet. Es fragt sich, woraus ein Teil der flüchtigen Säuren bei höherer Temperatur entsteht und ob das Holz vielleicht Acidyle enthält, die schwer hydrolysierbar sind.

Dass sich die Bildung von Essigsäure bei der Sulfitkochung teilweise auf die leicht abspaltbaren Acidyle bezieht, ist ja ohne weiteres klar. Wie viel Essigsäure tatsächlich durch die Ein-

wirkung der Kochsäure unter verschiedenen Bedingungen entstehen kann, ist jedoch nicht einwandfrei festgestellt worden. Jedenfalls weichen die Angaben verschiedener Autoren beträchtlich voneinander ab.

*Klason*²⁾, der 45 g Fichtenholz durch längeres Kochen vom Lignin vollständig befreit und die Ablauge einer 12 stündigen Hydrolyse unterworfen hat, findet 2.6 % flüchtige Säuren mit etwa 10 Proc. Ameisensäure. Aus dem angewendeten Holz hat er nach 24 stündiger Hydrolyse mit Schwefelsäure 2.1 Proz. Essigsäure erhalten, einen Wert, den er als normal für das Fichtenholz hält. *Hönig*¹⁸⁾ findet in der Sulfitablauge 2.15 bis 9.078 g flüchtige Säuren im Liter, was 0.72—3.03 Proz. im Holz entspricht. Bei Versuchskochungen in kleinem Masstabe hat *Hägglund*¹⁹⁾ Ausbeuten von 2.6—4.2 Proz., auf das Holzgewicht berechnet, erhalten und aus dem Mittelwert geschätzt, dass auf ein Molekül des s. g. α -Lignins eine Acetylgruppe kommt. Diese Schlussfolgerung ist nach den obenerwähnten Untersuchungen von *Ritter* hinfällig geworden.

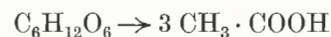
Sehr viele Untersuchungen sind ausgeführt worden, um die Abhängigkeit der Essigsäurebildung bei der Holzdestillation von den Kohlungsbedingungen u.s.w. festzustellen. Ausserdem hat man zahlreiche Versuche gemacht, um die Essigsäureausbeute durch verschiedene Zusätze zu steigern. Bei der Auswahl dieser zusätzlichen Stoffe hat man ziemlich willkürlich hervorgehen müssen, da man nur unvollständig gewusst hat, auf welche Reaktionen die Entstehung der *gesamten* Essigsäure beruht. Ein Teil der Säure entsteht offenbar durch die hydrolysierende Einwirkung des Wasserdampfes auf die *leicht verseifbaren* Acetylgruppen des Holzes²⁰⁾. Die Säure wird allem Anschein nach in kleinem Betrage unter Bildung von Aceton zersetzt, wie aus den Untersuchungen von *Aschan*²¹⁾ ersichtlich ist.

Aus den Ergebnissen planmässig ausgeführter Kohlungsver-suche, über welche einigermassen genaue Analysen vorliegen kann man schliessen, dass ein Teil der flüchtigen Fettsäure aus einer anderen Quelle als der oben erwähnten kommen muss. Folgende Angaben können als Belege angeführt werden:

	Acetylgehalt des Holzes	Bei Trockendestillation
White oak	2.4 ¹⁾	4.97, 4.23 ²⁾
Maple	5.0 ¹⁾	5.42, 5.66 ²⁾
Birke	5.4 ³⁾	7.08 ⁴⁾
Fichte	2.5 ⁵⁾	3.2 ⁴⁾
Kiefer	2.5 ⁵⁾	3.5 ⁴⁾

¹⁾ G. J. Ritter, J. Am. Chem. 1937, 59, 802. ²⁾ L. F. Hawley und R. C. Palmer U. S. Dept. Agr. Bull., 1914, 129 u. 1917, 508. ³⁾ P. Klason, Ing. Vetensk.akad. Handl. n:o 13, 1922. ⁴⁾ P. Klason et al. Ang. Chem. 1910, 23, 1252. ⁵⁾ Eigene Bestimmung.

Wenn man in Betracht zieht, dass *Klason*²²⁾ bei Trocken-destillation der Baumwollcellulose 1.4 Proz. Essigsäure erhalten hat, kann man beim Vergleich der obigen Werte die Mehrausbeute an Säure bei der Trockendestillation der Nadelhölzer damit erklären, dass etwas über 1 Proz. Essigsäure durch weitgehende Zersetzung der Polysaccharide entstanden ist. Die Bildung aus Hexosen hat u.a. *Aschan*²³⁾ in Erwägung gezogen und dabei eine Spaltung der Hexose u.a. auf folgende Weise angenommen:



Da die Glukose bei destruktiver Destillation sowohl Ameisensäure wie Essigsäure gibt, scheint eine derartige Zersetzung wohl möglich zu sein.²⁴⁾

Bei den Laubhölzern ist aber die Mehrausbeute u.U. grösser als derjenige Betrag, den man durch diese Berechnungsart erhält. Dieser Unterschied macht sich aber auch nach den Untersuchungen von *Klason* geltend in Bezug auf die aus den Nadel- und Laubhölzern dargestellten Zellstoffe. Für den Zellstoff aus Fichte findet er 2.18 Proz., für den aus Kiefer 2.79 Proz., für den aus Birke aber 3.89 Proz. und für den aus Buche 3.50 Proz. Die verschiedene Ausbeute bei den zwei Gruppen von Hölzern scheint also am wahrscheinlichsten von den Begleitstoffen der reinen Cellulose, vielleicht von den in recht verschiedener Menge vorkommenden Pentosanen, abzuhängen und hat wohl kaum etwas mit dem Lignin zu tun. Ob ein Teil der Essigsäure durch weitgehende Zersetzung der Begleitstoffe oder aus schwer hydrolysierbaren Acetylgruppen entstehen, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Man muss in diesem Zusammenhange sich u.a. der Tatsache erinnern, dass reines Xylan aus Stroh nach *Heuser*²⁶⁾ keine Essig- und Ameisensäure bei der Destillation gibt. Da dieses Polysaccharid durch Alkali aus dem Rohstoff isoliert worden ist, hat es selbstverständlich seine Acidyle verloren und das Ergebnis stimmt deshalb gut mit unserer Erwartung überein. Ob das Xylan aus Stroh mit dem des Holzes völlig identisch ist, hat man noch nicht klargelegt und man kann somit nicht gut die Tragweite der Feststellung von *Heuser* beurteilen.

*Bergström*²⁵⁾ hat vor längerer Zeit behauptet, dass das s. g. Holzgummi keine Bedeutung für die Bildung von Essigsäure hat, weil er bei Trockendestillation vom Holzgummi aus Birke nur 0.29 Proz. erhielt. Da dieser Stoff mit Alkali aus dem Holze ausgezogen wird und zum beträchtlichen Teil aus Pentosan besteht, stimmt das Ergebnis von *Bergström* gut mit dem von *Heuser* überein.

Zusammenfassung.

1. Unsere bisherigen Kenntnisse von der Acidyle im Holz und die Methoden zu ihrer Bestimmung werden eingehend besprochen.
2. Die Methode von *Schorger* gibt nicht den richtigen Wert der leicht abspaltbaren Acidyle des Holzes an.
3. Die Kalkmethode von *Klason* wird bei verschiedenen Temperaturen und Erhitzungszeiten näher untersucht und festgestellt, dass man mit ihr bei 100° C vergleichbare Werte erhält.
4. Die Phosphorsäure verflüchtigt sich langsam in strömendem Wasserdampf, weshalb man eine Korrektur anbringen muss, wenn es bei der Bestimmung der Acidyle auf grössere Genauigkeit ankommt.
5. Die Methode von *Freudenberg* führt zu denselben Ergebnissen wie die Kalkmethode bei 80—100° C.
6. Die Ansicht von *Ritter* wird somit bestätigt, wonach die leicht hydrolysierbaren Acetyl- und Formylgruppen an den Polysacchariden des Holzes gebunden sind.
7. Die Ameisensäure, welche bei gelinder Hydrolyse aus dem Holz entsteht, kann nur aus Formylgruppen der Holocellulose gebildet worden sein.
8. Aus chloriertem Holz kann man die Holocellulose durch Auskochen mit alkoholischem Ammoniak leicht darstellen.
9. Bei der Darstellung der Holocellulose werden die Acetylene durch die basische Wirkung des Ausziehungsmittels leicht abgespalten, während die Formyle zum grössten Teil bei den Kohlenhydraten bleiben.
10. Die Methode von *Holmberg* gibt gut reproduzierbare Werte, die denjenigen der Kalkmethode bei 100° C entsprechen, ist aber zeitraubend.
11. Dichtes Fichtenholz wird kaum langsamer als leichtes hydrolysiert.
12. Die Frage nach der Entstehung der Essigsäure bei der Sulfitkochung und der Trockendestillation des Holzes wird besprochen und dargelegt, dass diese Frage noch nicht als vollständig geklärt angesehen werden kann.

Versuchsteil.

Bei jedem Versuch wurde rund 5 g feingeraspeltes, gesiebtes und mit Äther ausgezogenes Holz, dessen Feuchtigkeitsgehalt bekannt war, und 300 ml gesättigtes Kalkwasser verwendet. Die Erhitzung geschah im Thermostaten in geschlossenen Kolben, wodurch eine ev. Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die in alkalischer Lösung befindlichen Holzbestandteile vermieden wird. Das abfiltrierte Holz wurde mit warmem Wasser so lange

ausgewaschen, bis das mit Phenolphthalein versetzte Filtrat keine deutliche Rotfärbung mehr zeigte, wozu wenigstens 1 Lit. Wasser erforderlich ist. Es wird angenommen, dass die Holzsubstanz dabei keine nennenswerten Mengen von Acetat oder Formiat durch Adsorption festhält.

Das Filtrat wurde sodann auf dem Wasserbade bis auf ungefähr 100 ml eingeeengt, mit 10 ml konz. Phosphorsäurelösung (spec. Gew. = 1.12, puriss.) versetzt und unter Rückfluss eine Stunde gekocht, um die Kohlensäure zu beseitigen. Die flüchtigen Säuren destillierten wir mit kohlensäurefreiem Wasserdampf aus einem langhalsigen Rundkolben (400 ml) über, wobei der Kolben mit einem hohen Tropfensammler mit zwei übereinander befindlichen Kugeln versehen war. Das Destillat wurde durch Natronkalk gegen die Luftkohlensäure geschützt und in der Vorlage mit 0.1 n. Natronlauge titriert (Phenolphthalein). Die Zufügung der Lauge geschah, nachdem je 250 ml Flüssigkeit übergegangen war. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis der Laugenverbrauch dem aus Blindversuchen ermittelten Betrag entsprach.

Um genaue Werte zu bekommen habe ich durch Blindversuche bestimmt, wie viel Phosphorsäure mit den Wasserdämpfen übergeht. Es zeigte sich dabei, dass die Menge von der Konzentration der Säure, der zugefügten Menge der Säure und der Apparatur etwas abhängig ist. Die Menge der Phosphorsäure im Destillat wechselte somit von 0.16 bis 0.20 ml 0.1 n Lauge auf je 100 ml. Da man 1 Lit. oder mehr überdestillieren muss, kann also die Phosphorsäure beträchtliche Fehler verursachen. Über den Verlauf der Destillation von Phosphorsäurelösungen unter etwas verschiedenen Bedingungen gibt das beigelegte Diagramm (Fig. 3) Auskunft.

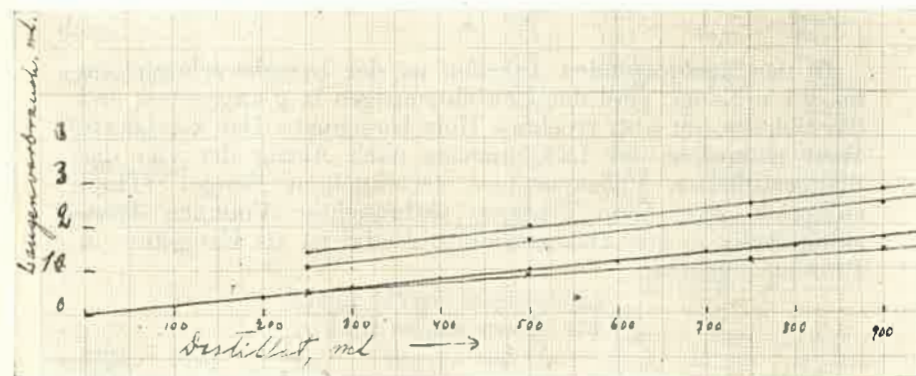


Fig. 3.

Durch Blindversuche wurde weiter kontrolliert, dass man aus solchen Mischungen von Essigsäure und Phosphorsäure, welche in Bezug auf die Säuremengen den aus Holz erwarteten Gehalten entsprachen, die richtige Menge Essigsäure erhält, wenn man die Korrektur der übergegangenen Phosphorsäure anbringt.

Um die Ameisensäure zu bestimmen wurde die titrierte Lösung bis auf etwa 100 ml eingeeengt. Der Lösung wurden 10 ml 0.2 mol. Sublimatlösung zugefügt und anderthalb Stunden unter Rückfluss gekocht. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nebst dem Filtrierpapier mit Kaliumjodidlösung und 10 ml 0.1 norm. Jodlösung versetzt. Das unverbrauchte Jod wird in üblicher Weise zurücktitriert. Bei Kontrollversuchen mit kleinen Mengen Ameisensäure erhielten wir gute Übereinstimmung.

In den Versuchen mit Natronlauge wurde dieselbe Holzmenge wie oben verwendet. Die zugefügte Laugenmenge war 50 ml und das Filtrat wurde mit 15 ml Phosphorsäure (sp. Gew. = 1.71) versetzt. Die Destillation wurde, wie oben angegeben ist, ausgeführt.

Bei der Alkohololyse nach *Freudenberg* wendeten wir 0.3—0.4 g Substanz an, die mit 30 ml abs. Alkohol und 5 g p-Toluolsulfosäure versetzt wurde. Die Analyse wurde übrigens genau nach dem Vorschrift ausgeführt.

Über die Darstellung der Holocellulose wird später berichtet. Es mag nur noch erwähnt werden, dass unser Präparat ebenso wie das von *Ritter* mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze teilweise hydrolysiert wird, wobei etwa 10 Proz. in Zucker umgewandelt werden.

Meinen Mitarbeitern, den Hrrn Stud. chem. K. Nordström, G. Wigrén und R. Klingstedt, welche die Versuche ausgeführt haben, spreche ich meinen besten Dank aus.

*

In den nachfolgenden Tabellen ist der Laugenverbrauch in ml 0.1 n Lauge, sind die Gewichtsmengen in g angegeben und die Gehalte auf abs. trocknes Holz berechnet. Der korrigierte Wert entspricht der Laugenmenge nach Abzug der von der überdestillierten Phosphorsäure verbrauchten Menge. »Thio« entspricht dem beim Titrieren verbrauchten Volumen Thio-sulfatlösung in ml. Das gesammte Acidyl ist als Essigsäure in Prozent angegeben.

Fichte (*Picea excelsa* Link).

	40°	60°	80°	100°	nach F-g
Substanz	4,638	4,592	4,600	4,592	0,925
»	4,592	»	»	—	—
»	»	—	—	—	—

	40°	60°	80°	100°	nach F-g
Destillat	1100	950	2000	900	—
»	900	1000	1000	—	—
»	1250	—	—	—	—
0.1 n Lauge	19.4	18.2	20.0	20.5	3.83
»	18.2	18.3	19.2	—	—
»	18.3	—	—	—	—
Korrig	17.7	16.6	17.0	19.0	—
»	16.7	»	17.7	—	—
»	16.2	—	—	—	—
Acidyl, tot	2.29	2.17	2.22	2.50	2.49
»	2.18	»	2.31	—	—
»	2.12	—	—	—	—
Thio	2.4	2.2	3.05	6.2	—
»	3.1	2.6	3.25	—	—
»	2.9	—	—	—	—
Ameisensäure	0.12	0.11	0.15	0.33	0.30
»	0.16	0.13	0.16	—	—
»	0.14	—	—	—	—
Essigsäure	2.14	2.02	2.02	2.08	2.10
»	1.97	2.00	2.10	—	—
»	1.92	—	—	—	—

Fichte (*Picea excelsa* Link).

	60°		100°	
	schnellw. 4.1 J-ge/cm	dichtes H. 11.7 J-ge/cm	schnellw. 4.1 J-ge/cm	dichtes H. 11.7 J-ge/cm
Substanz	4,685	4,663	4,682	4,669
»	»	»	»	»
Destillat	1300	1050	1000	1050
»	1100	1100	—	1100
0.1 n Lauge	19.3	17.7	21.2	20.7
»	19.5	17.9	—	21.5
Korrig.	17.3	16.1	19.7	19.1
»	17.8	16.2	—	19.8
Acidyl, tot	2.22	2.07	2.53	2.46
»	2.28	2.09	—	2.55
Thio	2.3	2.1	5.8	5.9
»	»	2.7	—	6.4
Ameisensäure	0.11	0.10	0.28	0.29
»	»	0.13	—	0.32
Essigsäure	2.07	1.93	2.15	2.08
»	2.13	1.91	—	2.13

Kiefer (*Pinus silvestris* L).

	40°	60°	80°	100°	n. F-g
Substanz	4,750	4,500	4,750	4,750	0.63
»	»	»	»	»	—
Destillat	1000	1600	1000	900	—
»	900	1100	1100	»	—

	40°	60°	80°	100°	n. F-g
0.1 n Lauge	19.0	20.5	22.1	21.9	2.61
»	»	19.9	21.8	22.7	—
Korrig.	17.4	17.8	20.4	20.4	—
	17.2	18.1	20.0	21.2	—
Acidyl, tot.	2.20	2.37	2.58	2.58	2.49
	2.17	2.41	2.53	2.68	—
Thio	2.17	2.4	4.1	5.0	—
	2.6	2.3	4.7	5.1	—
Ameisensäure	0.13	0.12	0.20	0.24	0.23
	0.12	»	0.23	0.25	—
Essigsäure	2.03	2.21	2.31	2.26	2.18
	2.02	2.25	2.28	2.35	—

White spruce (*Picea canadensis* Koehne).

	40°	60°	80°	100°
Substanz	4,639	4,580	4,676	4,580
	4,676	»	4,640	—
Destillat	1000	900	1000	1200
	1050	»	»	—
0.1 n Lauge	18.90	19.5	20.1	20.3
	19.10	18.7	20.0	—
Korrig.	17.4	18.0	18.6	18.8
	17.5	17.2	18.5	—
Acidyl, tot.	2.25	2.35	2.39	2.45
	»	2.24	»	—
Thio	2.0	1.6	2.0	3.7
	»	1.2	»	—
Ameisensäure	0.1	0.08	0.1	0.18
	»	0.06	»	—
Essigsäure	2.12	2.25	2.25	2.22
	2.11	2.16	2.26	—

Black spruce (*Picea nigra* Link).

	40°	80°	100°
Substanz	4,667	4,665	4,664
	»	»	»
Destillat	1100	1300	1300
	1000	1200	1100
0.1 n Lauge	14.5	16.8	17.1
	14.8	16.7	16.8
Korrig.	12.9	14.9	15.2
	13.2	»	»
Acidyl, tot.	1.66	1.92	1.96
	1.70	»	»
Thio	—	5.27	—
Ameisensäure	—	0.26	—
Essigsäure	—	1.59	—

Red spruce (*Picea rubra*).

	40°	80°	100°
Substanz	4,491	4,495	4,495
	—	»	—
Destillat	1050	1600	1100
	—	1050	—

	40°	80°	100°
0.1 n Lauge	17.8	21.0	20.6
	—	20.1	—
Korrig.	16.2	18.6	19.0
	—	18.5	—
Acidyl, tot.	2.17	2.48	2.54
	—	2.47	—
Thio	2.5	5.0	—
Ameisensäure	0.13	0.26	—
Essigsäure	2.00	2.15	—

Aspe (*Populus tremula* L.).

	40°	60°	80°	100°
Substanz	4.58	4.58	4.58	4.58
	»	»	»	»
Destillat	1300	1700	1500	1400
	1200	1400	1600	»
0.1 n Lauge	45.5	49.1	51.6	52.5
	47.1	49.4	50.7	51.9
Korrig.	43.3	46.2	49.0	50.2
	45.1	47.0	48.0	49.6
Acidyl, tot.	5.68	6.03	6.42	6.58
	5.91	6.13	6.29	6.50
Thio	3.0	3.6	6.6	8.64
	3.5	4.8	6.4	9.88
Ameisensäure	0.15	0.16	0.33	0.43
	0.18	0.21	0.32	0.49
Essigsäure	5.48	5.82	5.99	6.02
	5.68	5.88	5.87	5.86

Rotbuche (*Fagus sylvatica* L.).

	40°	60°	80°	100°
Substanz	4,709	4,708	4,709	4,675
	»	»	»	4,711
	»	»	»	»
Destillat	1700	1100	1350	1450
	1300	1000	»	1000
	—	—	—	1050
0.1 n Lauge	48.9	53.1	53.9	54.2
	48.3	52.1	53.3	54.5
	—	—	—	55.0
Korrig.	46.3	51.4	51.9	52.0
	—	50.6	51.3	53.0
	—	—	—	53.4
Acidyl, tot.	5.90	6.55	6.62	6.68
	»	6.47	6.54	6.75
	—	—	—	6.80
Thio	2.6	3.6	4.3	4.2
	2.9	3.8	4.1	6.0
	—	—	—	6.6
Ameisensäure	0.13	0.18	0.21	0.21
	0.14	»	0.20	0.29
	—	—	—	0.32
Essigsäure	5.74	6.32	6.32	6.41
	5.72	6.21	6.27	6.37
	—	—	—	6.38

Einwirkung verschiedener Erhitzungsdauer.

	Stunden	3	6	9	12	15
<i>Rotbuche:</i>						
Substanz	4,708	3,670	3,670	3,210	3,210	3,210
Destillat	1100	1000	1300	1100	1000	1000
0.1 n Lauge	53.1	40.5	43.6	38.5	38.1	38.1
Korrig.	51.4	38.7	41.3	35.5	35.3	35.3
Acidyl, tot	6.55	6.33	6.75	6.64	6.60	6.60
<i>Aspe:</i>						
Substanz	4,580	4,580	4,580			
Destillat	1700	1000	1000			
0.1 n Lauge	49.1	47.2	47.6			
Korrig.	46.2	45.4	45.8			
Acidyl, tot	6.03	5.95	6.00			
<i>Kiefer:</i>						
Substanz	4,500	4,750	4,750			
Destillat	1100	600	900			
0.1 n Lauge	19.9	21.4	22.1			
Korrig.	18.1	20.1	20.6			
Acidyl, tot	2.41	2.54	2.60			

Schrifttum:

1. A. W. Schorger J. Ind. Eng. Chem. 1917, 9, 556.
2. Wm. E. Cross, Ber. 1910, 43, 1526; P. Klason, Ber. 1920, 53, 1864; C. Schwalbe und E. Becker, Ang. Chem. 1920, 33, 15; A. W. Schorger, The Chemistry of cellulose and wood, New York 1926, S. 104—08; L. F. Hawley and L. E. Wise, The Chemistry of wood, New York 1926; E. Hägglund, Holzchemie, Leipzig 1928; O. Routala, Puukemia, Helsinki 1936.
3. P. Klason, Svensk. Papp.-Tidn. 1932, 35, 717.
4. W. H. Dore, J. Ind. Eng. Chem. 1920, 12, 475, 986.
5. E. Schmidt, K. Meinel, K. Nevros und W. Jandebaur, Cellulosechem. 1930, 11, 50; E. Schmidt, ibid. 1931, 12, 62.
6. G. J. Ritter and E. F. Kurth, J. Ind. Eng. Chem. 1933, 25, 1250; Am. Chem. Journ. 1934, 56, 2720; G. J. Ritter and Bird, ibid. 1937, 59, 802.
7. E. Hägglund, Svensk Kem. Tidskr. 1934, 46, 83.
8. G. J. Ritter, Am. Chem. Journ. 1934, 56, 2720.
9. H. Pringsheim und H. Magnus, Ztschr. Physiol. Chem. 1919, 105, 179.
10. C. F. Cross et al. Ber. 1895, 28, 1940.
11. K. Freudenberg, Ann. 1923, 433, 230.
12. C. F. Cross and E. J. Bevan, Cellulose 1895, S. 191.
13. P. Klason, Ing. Vetenskapsakad. Handl. 1922, No 13.
14. J. Ederer, D. Pat. 272036 (1913).
15. B. Holmberg, Det Kongel. Norske Vidensk. sels., Forhandl. Bd. 7, n:o 37.
16. P. Klason, Svensk Papp.-Tidn. 1932, 35, 717.
17. E. Hägglund, O. Sandelin, C. Nyman, T. Eriksson, und H. von Koskull, Svensk Papp.-Tidn. 1934, 37, 164.
18. M. Hönig, Ch. Ztg. 1912, 36, 889.
19. E. Hägglund und C. B. Björkman, Svensk Kem. Tidskr. 1924, 36, 142.
20. H. Bergström, Papier-Fabr. 1913, 11, 305. E. Heuser, Chem. Ztg. 1914, 38, 126.
21. O. Aschan, Brennstoff-Chemie 1921, 2, 273; 1923, 4, 164.
22. P. Klason, G. von Heidenstam und E. Norlin, Ang. Chem. 1909, 22, 1205.
23. O. Aschan, Ang. Chem. 1913, 26, 711.
24. E. von Lippman, Die Chemie der Zuckerarten, 1904, I, 301.
25. H. Bergström, Papier-Fabr. 1913, 11, 759.
26. E. Heuser und A. Scherer, Brennstoff-Chem. 1923, 4, 97.

Thoriumkloridens, -nitratets och -sulfatets diffusion.

av
Lars W. Öholm

Tidigare undersökningar av vattenlösningars diffusion omfatta, för så vitt det gäller elektrolyter, sådana sammansatta av en-, två- eller trevärda ioner. För experiment med fyrvärda har jag valt thoriumsalter nämligen kloriden, nitratet och sulfatet. På grund av sulfatets svåröslighet, vid rumstemperatur erhålles ungefär 1 %-lösning, utfördes försök blott med en koncentration 0.1-n. I alla övriga fall fästes avseende vid salthaltens inverkan på diffusionsförloppet.

I föreningar är thorium ett elektropositivt, fyrvärdt element och föreligger i saltlösningar som färglösa Th^{4+} -ioner. Dess salter hydrolyseras särskilt i värme i avsevärd grad. Men redan vid rumstemperatur är *hydrolysggraden* betydande och utgör vid 15° C enligt Britton¹⁾ vid utspädningen $v = 64$ för

ThCl_4 5.5 % och för $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 5.7 %

Lösningarna äro därför sura, varför även kvicksilvret i botten av diffusionscyldrarna angreps, vilket tydligt framträdde vid experimenten med thoriumkloriden. Särskilt vid de mera koncentrerade lösningarna uppstod omedelbart vid påtappningen ett tunnt kalomel-lager på kvicksilverytan. Detta skyddade dock den underliggande metallen för vidare angrepp och verkade i allmänhet ej heller störande under avtappningen av vätskepelaren vid försökets avbrott. Sedan kvicksilvret avgått, kvarblev nämligen kalomeln som ett tunnt lager på kärlets botten utan att tilltäppa avloppsröret eller kranen. Att kalomelmängden var liten framgick därav, att en mera märkbar kloridförlust vid analysen ej kunde observeras. Diffusionsförsöken med 4-n ThCl_4 gävo visserligen upphov till lika stora eller något högre värden på diff.koefficienterna än vad som erhöles ur 2-n lösning som bottenlager. Detta behöver dock ej bero på

¹⁾ Trans. Farad. Soc. 20, 502, 1925.

störingar framkallade av värmetoningen vid reaktionen och utspädningen, utan kan vara följden av t. ex. en stegring i aktivitetskoefficientens värde med ökad koncentration hos lösningen.

Emellertid äro dessa saltlösningars aktivitetsförhållanden och även andra fys. kem. egenskaper föga kända. Endast elementet, dess radioaktiva egenskaper och salternas sammansättningar hava i högre grad intresserat forskningen.

Enligt Fricke och Havestadt²⁾ äro thoriumnitratlösningarnas utspädningsvärmevärden svagt positiva, 65—400 cal.

Heydweiller³⁾ har bestämt sp. vikten och elektrolytiska ledningsförmågan vid 18° hos mera koncentrerade thoriumkloridlösningar och erhållit följande värden: m är antal gr. ekv. per liter samt s sp. vikten hänförd till lufttomt rum.

m	4	3	2	1	0.5
s	1.3388	1.2558	1.1720	1.0868	1.0436
Δ	29.81	(36.3)	44.33	54.0	61.0

De vid efterföljande diffusionsförsök använda salterna voro från Riedel- de Haën och angivna som kemiskt rena och av dem framställdes de för diffusionen behövliga lösningarna utan någon föregående rening eller omkristallisering. Då thoriumföreningarna endast med svårighet erhållas i alldeles ren form, kunde ej dessa lösningar anses ägnade för sådana fys. kem. mätningar, där stor noggrannhet kan ernås. Med nitratlösningarna utfördes dock några försök att bestämma deras inre friktion och elektrolytiska ledningsförmåga vid 20°. Resultaten blevo följande: n är normaliteten, η inre friktionen och Δ ekv. ledningsförmågan.

n	4	2	1	0.5	0.25
η	2.574	1.523	1.224	1.108	1.059
Δ	17.95	31.50	43.72	54.45	64.30

De erhållna värdena äro avsevärt lägre än dem Heydweiller funnit för kloridlösningarna och utvisa en starkare ökning av ledningsförmågan med thoriumnitratlösningens utspädning.

Diffusionsmätningarna.

I det följande anföras resultaten av diff. försöken, vilka i huvudsak utfördes under våren 1936 av stud. H. Lindblom enligt den av förf. använda metoden. Några kontrollbestämningar gjordes senare bl. an. av stud. H. Lindström. Koncentrationsområdet

²⁾ Z. f. Elektrochemie 33, 411, 1927.

³⁾ Z. f. anorg. Ch. 116, 42, 1921.

för de påtappade thoriumklorid- och -nitratlösningarna utsträcktes från 4- till 0.1-normala. På grund av sulfatets svår-löslighet användes här endast 0.1-n lösning, varför salthaltens inverkan på D-värdet ej kunde utrönas. Då detta försök också gjordes vid blott en värmegrad, ungef. 20°, beräknades ej heller någon temperaturkoefficient. För utrönandet av temperaturens inflytande på de båda andra salternas diffusibilitet, utfördes mätningar vid tre skilda värmegrader med de mest koncentrerade 4- och 2-n lösningarna. I efterföljande tabeller betecknar n lösningens ekv. normalitet, t medeltemperaturen under försökstiden ungef. 1 dygn och D diff.koeff. Inom parentes anföras deras medeltal.

Thoriumklorid.

n	t°	D	
0.1	20.2	0.715; 0.720; 0.726	(0.720)
0.25	»	0.690; 0.691; 0.704	(0.695)
0.5	20.1	0.675; 0.669; 0.689	(0.678)
1.0	»	0.668; 0.664	(0.666)
2.0	12.7	0.518; 0.539	(0.529)
»	20.1	0.648; 0.638	(0.643)
»	25.0	0.715; 0.708; 0.718; 0.720	(0.715)
4.0	12.8	0.529; 0.525	(0.527)
»	20.2	0.660; 0.650	(0.655)
»	25.0	0.720	(0.720)

Thoriumnitrat.

n	t°	D	
0.1	20.3	0.713; 0.727	(0.720)
0.25	20.0	0.665; 0.661; 0.665	(0.664)
0.5	20.0	0.659; 0.649	(0.654)
1.0	20.1	0.647; 0.630; 0.653	(0.643)
2.0	12.5	0.529; 0.482; 0.490	(0.500)
»	20.2	0.627; 0.631; 0.617	(0.625)
»	25.0	0.700; 0.696	(0.698)
4.0	12.5	0.482; 0.483; 0.480	0.482
»	13.0	0.500; 0.495	0.497
»	20.1	0.590; 0.600	0.595
»	25.0	0.678; 0.670	0.674

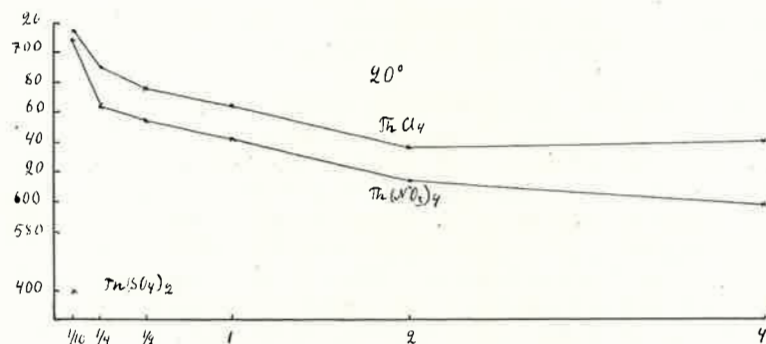
Thoriumsulfat.

n	t°	D	
0.1	20.5	0.415; 0.399	(0.407)

Av ovanstående vid olika värmegrader utförda försök med klorid- och nitratlösningar erhållas temperaturkoeff. varierande mellan 0.026 och 0.032. Då de flesta experiment vid 12°, 20° och 25° ledde till α -värden ungef. 0.03, valdes detta tal för omräkningen till 20°. För sulfatet togs $\alpha = 0.034$. Gränsvärdena $D_{\infty 20^\circ}$ äro beräknade under förutsättning att ionrörligheten $\frac{1}{4} \text{Th}_{16}$ vore 23.5.

Efterföljande tabell innehåller dessa till 20° hänfödda koefficienter. Med normaliteterna som abskissor och diff. koeff. som ordinator äro kurvorna uppritade.

	D_{20°						$D_{\infty 20^\circ}$
n	4	2	1	0.5	0.25	0.1	
ThCl_4	0.639	0.636	0.664	0.676	0.690	0.715	0.780
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	0.597	0.614	0.641	0.654	0.664	0.713	0.768
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$						0.400	0.788



Av tabellerna och kurvorna framgår, att kloridens diff. koefficienter äro tre à fyra procent högre än nitratets och att diffusibiliteten hos vardera salternas lösningar stiger med utspädningen av det påfyllda bottenlagret. Vid kloridlösningarna uppträder ett något lägre D-värde för den 2-n lösningen än för den 4-normala. Differensen, $\frac{1}{2} \%$, är dock så liten, att den kan bero på försöksfel, men även av en möjlig stegring av aktivitetskoefficientens värde med växande salthalt.

De för de mest utspädda, 0.1-n lösningarna, erhållna talen på diffusionskoefficienterna avvika jämförelsevis litet från de för oändlig utspädning teoretiskt beräknade med beaktandet av elektrolyter med flervärda ioner. Detta kan bero på att ionrörligheten för $\frac{1}{4} \text{Th} = 23.5^4$ är för låg. Men även den möjliga föreligger och synes sannolik, att de experimentellt erhållna värdena utfallit för höga till följd av att lösningarna vore

⁴) Phys. chem. Tab. II, 1104. 1923.

suras, starkt hydrolyserade. Några kvalitativa försök med chinhydron-elektrod lämnade för klorid- och nitratlösningarna pH-värden av storleken 2.0—2.7 och för sulfatlösningarna 1/10- till 1/50-normala 2.6—3.0. De vid experimenten erhållna D-värdena utgöra sålunda ej diffusionstal för enbart ThCl_4 - och $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -molekyler och ionerna Th^{4+} , Cl^- och NO_3^- utan därjämte för i lösningen ingående H^+ och $\text{Th}(\text{OH})_4$ -molekyler. Diffusionsförloppet blir härigenom mycket komplicerat.

Såsom redan anfördes har *Heydweiller*³⁾ uppmätt ledningsförmågan hos ett antal ThCl_4 -lösningar. Om man med de å sid. 119

anförda Δ -värdena som ordinator och \sqrt{m} som motsvarande abskissor söker genom lineär grafisk extrapolation utröna Δ_∞ och därmed ionrörligheten för $\frac{1}{4}$ Th vid 18°, erhålles, under förutsättning att v för Cl = 65.5, ett u-värde ungef. 27 alltså något större än tidigare angivna 23.5. Användes detta för beräkning av gränsvärdena vid oändlig utspädning och 20° för här ifrågavarande diff. koefficienter, erhållas avsevärt högre tal nämligen för ThCl_4 0.863, för $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0.848 och för $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ 0.872.

En jämförelse mellan diffusionsförhållandena hos dessa Th-salter och hos tidigare undersökta lösningar av motsvarande föreningar innehållande två- och trevärda kationer, som t. ex. Mn och Mg, Al och La⁵⁾, visar, att de förstnämnda visserligen hava något lägre diffusionskoefficienter än de senare, men differenserna äro ej avsevärda och rätt variabla. Mellan koefficientvärdena för thoriumklorid och -nitrat å ena sidan och för aluminiumklorid och -nitrat å den andra är skillnaden endast 1 å 2 % beroende på, vilka koncentrationer man väljer. Aluminiumsaltens diffusibilitet är ju också ovanligt låg. Däremot äro lantanföreningarna rätt diffusibla och deras koefficienter överstiga även motsvarande thoriumföreningars med ungef. 11 %. De tvåvärda magnesium-saltlösningarnas D-värden äro 15 å 20 % högre, under det skillnaden i diffusibilitet mellan thorium- och manganföreningarna är något mindre. Det är tydligt att kationens valens har endast ringa inflytande på saltlösningars diff. hastighet, ty denna påverkas i huvudsak av helt andra faktorer. Med beaktandet av Th^{4+} -ionens låga rörlighet, vid 18° = 23.5, i jämförelse med $\frac{1}{3}$ Al = 40 och $\frac{1}{3}$ La = 50, förefalla de för ifrågavarande thoriumsaltlösningarna funna diffusionskoefficienterna att vara rätt höga, vilket redan tidigare framhållits.

⁵⁾ Denna tidskrift n:o 3—4, 1935; n:o 1—2, 1936. Soc. Scient. Fennica. Comm. Phys.-Mathem. IX. 2. 1936.

Referat.

Was die Diffusibilität der untersuchten Thoriumsalze betrifft, zeigte es sich unter andern, dass die Koeffizienten dieser vierwertigen Substanzen zwar etwas kleiner sind als die der entsprechenden zwei- und dreiwertigen. Doch findet man, dass die Valenz der betreffenden Kationen keine entscheidende Bedeutung hat für den Diffusionsverlauf, denn hier spielen ganz andere Faktoren, wie z. B. Hydrationsgrad, Aktivitätskoeffizienten u. s. w. die Hauptrollen.

Univ. fys. kem. laboratorium. Helsingfors.

Kopparkloridens och -nitratets hydrodiffusion.

Av
Lars W. Öholm.

Jämte silver och guld är kopparn en utpräglad komplexbildare och autokomplexer anses allmänt föreligga i åtminstone mera koncentrerade vattenlösningar. Deras blåa färg härrör av ionen Cu^{++} eller kanske hellre av en aquokomplex $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$. Angående särskilt kloridlösningarnas färgförändring och elektrokemiska förhållanden hava olika forskare uttalat olika åsikter. *Donnan*¹⁾ anser att lösningarna innehålla odiss. molekyler och ionerna Cu^{++} och CuCl_4^{--} . *Kohlschütter* åter sluter av undersökningarna av sp. ledningsförmågan och överföringstalen till närvaron av en hydratiserad kation t. ex. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{++}$ och anioner av formen CuCl' eller mera komplexa, CuCl_4^{--} . Angående förekomsten av sådana komplexa ioner i nitratlösningarna har jag ej funnit några uppgifter.

Forskningsresultaten om Cu^{++} -ionens *hydratationsgrad* skilja sig avsevärt från varandra. Enligt *Remy* är den 48 i oändligt utspädd lösning, ungef. lika med Mg^{++} -ionens. *Ulich* anför talen 10—12 för en mol. normal lösning, d. v. s. samma tal som för Mg^{++} , Zn^{++} och Cd^{++} . *Riesenfeld* och *Reinhold* åter uppgiva 55—56 som hydrationsstal för 0.1-n lösning alldeles som för Cd^{++} . Härav synes framgå att Cu^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} och Cd^{++} -ionerna äro ungefär lika hydratiserade.

Med tillhjälp av inversionsförsök har *Kullgren*²⁾ beräknat kopparklorid och -nitratlösningars *hydrolys*. Först vid höga temperaturer 85° till 100° och starkare utspädning, $v = 32$ till $v = 128$, överstiger den 0.5 %.

Av dessa lösningars fys. kem. egenskaper må ännu följande i korthet anföras. Den relativa inre friktionen har uppmätts av *Wagner*³⁾ vid 25°. Resultaten blevo följande, där n är normaliteten och η friktionskoefficienten.

1) Mellor III, 172. 1928.
2) Z. f. phys. Chem. 85, 472. 1913.
3) Z. f. phys. Chem. 5, 31. 1890.

	n	1	0.5	0.25	0.125
CuCl_2	η	1.2050	1.0977	1.0470	1.0268
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	»	1.1792	1.0802	1.0400	1.0179

Nitratets fluiditet är sålunda något större än kloridens.

Enligt *Thomsen*¹⁾ hava såväl kopparklorid som -nitratlösningarna positiva utspädningsvärmevärden och kloridens äro större och stiga starkare med ökad vattenmängd, varemot nitratets fr. o. m. 50 mol H_2O hålla sig oförändrade eller till och med sjunka. Detta framgår av följande tal, där utgångslösningarna per mol salt innehölo 10 mol. H_2O .

CuCl_2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
mol. H_2O	mol. H_2O
20	15
100	50
200	100
	200
k. cal.	k. cal.
1.630	0.74
4.052	0.90
4.51	0.78
	0.73

Den *elektrolytiska ledningsförmågan* och *dissociationsgraden* hos CuCl_2 - och $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -lösningarna har undersökts av flera experimentatorer. *Jones* och *West*²⁾ uppmätte den mol-ledningsförmågan vid fyra olika värmegrader från 0° till 35° och beräknade såväl temperaturkoefficient som dissociationsgrad. Det visade sig, att diss.graden α avtog med stigande temperatur och det desto mera ju mera koncentrerade lösningarna voro för att åter vid mycket utspädda bliva oberoende av värmegraden. För 25° anföras de följande α -värden i procent.

v	2	8	32	128	512	1024
CuCl_2	51.6	68.2	80.7	90.2	96.5	100
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	55.3	70.3	81.6	90.6	98.0	100

Nitratet är sålunda något starkare dissocierat än kloriden. Detta bekräftas även av *Heydweillers*³⁾ mätningar av sagda saltlösningars ekvivalent-ledningsförmåga för mera koncentrerade lösningar från 4- till 0.1 normala vid 18°. Sättes nämligen ionrörligheten för $\frac{1}{2} \text{Cu} = 46$, för $\text{Cl} = 65.5$ och för $\text{NO}_3 = 61.7$, hållas följande procenttal för dissociationsgraden. n är lösningarnas ekvivalent-normalitet.

n	4	2	1	0.5	0.2	0.1
$\frac{1}{2} \text{CuCl}_2$	23.5	39	51	60.1	69.2	74.7
$\frac{1}{2} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	26	42.4	53.8	62.5	71	76.5

Denna skillnad mellan klorid- och nitratlösningarna beror troligen därpå, att i de förra föreligga tidigare anförda komplexa

1) Thermochemistry. 1908.
2) Am. Chem. Journal 34, 409. 1905.
3) Phys. Chem. Tabl. II, 1086. 1923.

ioner, vilkas förekomst verkar sänkande på ledningsförmågan och den därav beräknade dissociationsgraden.

Vad dessa lösningars aktivitet vidkommer är den uträknad endast för kopparklorid. Av de enligt de senaste beräkningarna föreliggande värdena på *aktivitetskoefficienterna*¹⁾, vilka utvisa en betydande differens mellan 0° och 25°, i ty att de senare, även för utspädda lösningar, äro avsevärt lägre än de förra, anföras som expl. några γ -värden för 25°

m	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	1	2	3
γ	0.888	0.783	0.723	0.577	0.518	0.416	0.43	0.51	0.59

Aktivitetskoefficienten för CuCl_2 genomlöper sålunda ett tydligt minimivärde vid konc. $m = 0.5$. Från detta stiger den med tilltagande såväl salthalt som utspädning så att dess värde för $m = 3$ är ungef. detsamma som för $m = 0.05$ eller något därunder.

Diffusionsförsöken.

Av Cu-salterna har sulfatet några gånger använts vid diffusionsbestämningar nämligen av *Schuhmeister*²⁾ och *Thovert*³⁾, vilka arbeten refererats i samband med en av förf.⁴⁾ utförd undersökning av kopparsulfatets hydrodiffusion med användandet av *Zeiss'* stufenfotometer som analysinstrument. *Schuhmeister* har därjämte utfört ett försök med 1.5-n CuCl_2 -lösning och erhöi vid 10° $D = 0.43$ som värde på diffusionskoefficienten.

I det följande redogöres för resultaten av här vid olika tillfällen under 1936 utförda mätningar av kopparkloridens och -nitratets diffusibilitet i vattenlösningar, varvid de påtappade saltlösningarnas koncentrationer varierade från 4- till 0.1 ekv. normala. Experimenten gjordes till största delen av studd. *Margareta Gulbe* och *H. Lindblom* enligt den av mig vid alla hithörande försök använda metoden. Senare hava under detta år ett antal kontrollförsök utförts.

Temperaturen var i de flesta fall ungef. 20°. Med kloridlösningarna gjordes dock en del mätningar även vid två andra värmegrader, ungef. 14° och 24°. Dessa sistnämnda lösningar angrepp i avsevärd mån kvicksilvret i diff. kärlets botten, varför avtappningen i många fall försvårades, resultaten blevo osäkra och försöken måste upprepas.

I efterföljande tabeller ingå försöksresultaten. n betecknar den påtappade lösningens ekv. normalitet, t temperaturen under diffusionstiden och D diffusionskoefficienten. Inom parentes anføres dess medelvärde för värmegraden i fråga.

1) Phys. Chem. Tabl. Erg. Bd. III 3, 2143. 1936.
 2) Wien. Sitz. Ber. 79. II. 603. 1877.
 3) Compt. rend. 134, 594. 1902.
 4) Finska Kem. Samf. Meddel. n:o 3. 1934.

Kopparklorid.

n	t	D	
0.1	20.8	0.850; 0.876; 0.870	(0.865)
»	20.5	0.846	(0.846)
»	17.0	0.780; 0.788	(0.784)
»	24.5	0.930; 0.934	(0.932)
»	23.6	0.908; 0.934	(0.921)
0.25	20.8	0.854; 0.852; 0.837; 0.854	(0.849)
»	20.3	0.832; 0.840	(0.836)
»	16.2	0.752	(0.752)
»	24.5	0.935; 0.925	0.930
»	23.6	0.908	0.908
0.5	16.2	0.723; 0.724; 0.724	(0.724)
»	»	0.735; 0.748; 0.735; 0.749	(0.742)
»	24.5	0.889; 0.880; 0.919	(0.896)
1	24.5	0.837; 0.848; 0.846; 0.854	(0.846)
»	19.8	0.763; 0.745; 0.784; 0.742	(0.759)
2	24.4	0.852; 0.848; 0.857; 844	(0.850)
»	14.8	0.676; 0.691; 0.648; 0.683	(0.674)
»	21.0	0.792; 0.785; 0.795	(0.791)
4	24.4	0.852; 0.864	(0.858)
»	14.8	0.677; 0.663	(0.670)
»	21.0	0.796; 0.804; 0.798	(0.799)

Kopparnitrat.

n	t°	D	
0.1	21.4	0.836; 0.825; 0.862	(0.841)
»	»	0.846; 0.852; 0.871	(0.856)
»	20.2	0.844; 0.830	(0.837)
0.25	21.4	0.838; 0.841; 0.816; 0.843	(0.834)
»	»	0.833; 0.834; 0.835	(0.834)
0.5	21.4	0.794; 0.829; 0.788; 0.804	(0.804)
»	»	0.805; 0.805; 0.787;	(0.800)
»	20.4	0.770; 0.777; 0.800; 0.782	(0.782)
1	20.0	0.744; 0.745; 0.774	(0.754)
»	»	0.804; 0.732; 0.755; 0.763	(0.763)
2	20.7	0.781; 0.774; 0.770; 0.780	(0.776)
»	»	0.762; 0.769; 0.767	(0.766)
4	20.1	0.762; 0.744; 0.778; 739	(0.756)
»	20.7	0.780; 0.762; 0.776; 0.770	(0.772)
»	»	0.765; 0.777; 0.761; 0.765	(0.768)

Av tabellerna framgår, att resultaten av de enskilda försöken i flera fall avsevärt skilja sig från varandra. Dock äro de procentiska differenserna i allmänhet ej större än 3 % å 4 % och medelvärdena giva en nog så tydlig bild av diffusionens beroende av lösningens koncentration och vis å vis kopparkloriden

även av värmegraden. Om man ur de vid olika temperaturer utförda försöken med CuCl_2 -lösningarna beräknar temperaturkoefficienten, erhållas värden 0.027 till 0.029. För omräkning till 20° valdes $\alpha = 0.028$, vilket tal även användes för korrigering av nitrats D-värden till 20° . Experiment utfördes här blott vid 20° à 21° , varför ingen temperaturkoefficient kunde beräknas.

I efterföljande tabell anföras dessa koefficienter jämte de för oändlig utspädning enligt *Nernst'* formel beräknade.

n	D_{20°						$D_{\infty 20^\circ}$
	4	2	1	0.5	0.25	0.1	
CuCl_2	0.773	0.766	0.757	0.802	0.829	0.838	1.220
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.755	0.756	0.759	0.772	0.802	0.821	1.189

Kopparkloriden utvisar sålunda något större diffusibilitet än -nitrats i synnerhet för koncentrerade lösningar, fastän man på grund av vad tidigare anförts skulle hava väntat ett motsatt förhållande. Denna stegring av diff. hastigheten kan i viss mån vara förorsakad av kloridens höga utspädningsvärme och av de störningar som åtfölja kalomelbildningen. Ett minimivärde uppträder emellertid mellan 2- och 0.5 normal lösning i full överensstämmelse med förhållandet hos saltets aktivitetskoefficient, vars lägsta värde ligger vid konc. 0.5 mol.

Nitratlösningarnas diff. koefficienter äro i huvudsak oberoende av koncentrationen inom intervallen 4- till 1-normala, varefter de stiga med utspädningen. 1-n CuCl_2 och 1-n $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ utvisa samma diffusionshastighet. Men vid ytterligare utspädning stiger kloridens starkare än nitrats, vilket väl beror på förekomsten av komplexer och deras sönderfallande hos det förra saltet. D_{∞} är ju också avsevärt högre hos kloriden än hos nitrats.

Vad koefficienternas storleksordning vidkommer överensstämmer denna med den för motsvarande saltlösningars av andra tvåvärda metaller som t. ex. Zn och Mg. Såsom redan anfördes erhöill *Schuhmeister* vid 10° talet 0.43 som diff. koefficient för 1.5-n CuCl_2 -lösning. Omräknas detta tal till 20° med en så hög temperaturkoefficient som $\alpha = 0.03$, erhålles $D_{20^\circ} = 0.559$, vilket tal ligger betydligt under de av mig erhållna för 2-n 0.766 och för 1-n 0.757.

Referat.

Verf. gibt einen kurzen Bericht über die Hydrodiffusion verschieden konzentrierter Lösungen von Kupferchlorid und -nitrat. Zum Vergleich sind einige andere phys. chem. Eigenschaften dieser Lösungen angeführt.

Helsingfors. Phys. Chem. Laboratorium d. Universität.

De skandinaviska kemistsamfundens verksamhet.

DANMARK.

Kemisk Forening.

6. IV. 1937. Fil. dr. K. Højendahl höll ett föredrag över ämnet: »En Relation mellem Dielektricitetskonstant og Sammentrykkelighed af Saltkrystaller».

24. IV. 1937. *Kemisk Forening* och *Kemiska Föreningen i Lund* höllo ett gemensamt i möte Köpenhamn. Efter te och sandwiches vidtog mötet kl. 6 e. m. varvid programmet upptog följande fyra, korta föredrag: fil. lic. E. Eftning om »några klorkolvätens bildningsenergi», fil. lic. G. Holst om »redoxpotentialer för en serie substituerade hydrazindiazosulfonater, fil. dr. Stig Veibel om »Ensymatisk Hydrolyse af Glukosider» samt mag. sc. J. Bjerrum om »Undersøgelser over Ammindannelsen i ammoniakalske Litium-, Calcium- og Magniumopløsninger».

Efter mötet intogs supé å Davidsens Vinstue. Följande dag som var söndag arrangerades en utflykt till Dyrehaven som avslutades med frukost på Bellevue Strandhotel.

10—12. V. 1937. På inbjudan av Danmarks Farmaceutiske Selskab och *Kemisk Forening* samt med understöd från Rask-Ørsted-fonden höll prof. L. Zechmeister tre föredrag på Universitetets kemiska laboratorium. Det första föredraget den 10 maj behandlade ämnet »Über die Isolierung von Naturstoffe. Grundlagen der chromatographischen Adsorptionsmethode», det andra följande dag ämnet: »Anwendungen der chromatographischen Adsorptionsmethode samt det sista föredraget den 12 maj ämnet: »Untersuchungen über das tierische Lipochrom».

19. V. 1937. *Kemisk Forenings* medlemmar voro av Biologisk Selskab inviterade att åhöra ett föredrag av prof. Hugo Theorell över ämnet: »Det gula fermentet, dess byggnad och verknings-sätt».

28.—29. V. 1937. *Kemisk Forenings* medlemmar voro inviterade att åhöra två föredrag av prof. R. A. Millikan, U. S. A., vilka han höll på föranstaltande av The American-Scandinavian Foundation. Ämne för prof. Millikans föredrag var: »Some recent discoveries in Physics and their general significance».

Kemisk Maanedssblads og Nordisk Handelsblads for Kemisk Industri innehåll:

N:o 3, 1937. Torbjörn Grenness: Den moderne Vulkaniseringsproces, ca. 4 sid., Bent Panker: Kunststoffer paa Leipzig-Messen, ca. 2 ½ sid., 4 bilder.

N:o 4, 1937. H. V. Tuxen: Sukkerkultur og Sukkerfabrikation paa Java, ca. 7 ¾ sid., 11 bilder. S. Schønning: Anmeldelse af Leo A. Damm's Doktorafhandling: Opfinderrettens Genstand, ca. 3 ¾ sid.

N:o, 1937. Erik R. Nielsen: Pektin, dets Fabrikation ud fra Ablematerialer og dets Anvendelser, ca. 6 sid. L. Zechmeister: Kromatografisk Adsorption. Karatinoider (ved H. Dam), ca. 1 sid.

N:o 6, 1937. Arne Pedersen: Om Bestemmelse af Krom i kromholdige Pigmenter ved Hjælp af Pulfrich's Photometer, ca. 3 sid., 3 fig. Kemisk Forenings medlemsförteckning (s:a 239 medl.), ca. 3 sid. Ahrend Larsen: Inddampning (tørring) efter Braebæk's system, ca. 3 ½ sid., 6 fig.

N:o 7, 1937. Paul Moldé: Über die Konstitution des lebenden Stoffes, ca. 5 ½ sid.

N:o 8, 1937. E. W. Grut: Averaetning og Viskositet i Sukkersirup, ca. 6 ¼ sid., 4 fig.

NORGE.

Norsk Kjemisk Selskap.

N. K. S. OSLO AVDELING.

5. IV. 1937 hölls årsmötet, varvid programmet upptog ett föredrag av prof. Odd Hassel om »reaksjonshastighet og reaksjonsmekanisme i gasser». Härefter behandlades de på årsmötet ankommande ärendena, varvid bl. a. ordföranden ing. Ths Bendizen blev hålligt återvald.

N. K. S. TRONDHJEMS AVDELING.

19. III. 1937. Programmet upptog ett föredrag av presidenten i N. K. S. dr. E. Bergve som talade om »nogen av de viktigste kunststoffer og trekk av deres kjemi.»

23. IV. 1937. Föredragare var ing. K. W. Nilsen som talade om »elektrisk ledningsevne i faste stoffer i lys av nyere anskuelser». Härefter hölls årsmötets förhandlingar varvid bl. a. ing. K. Kristoffersen återvaldes till ordförande.

N. K. S. ØSTFOLD AVDELING.

16. III. 1937. Mötet var ordnat som ett gemensamt möte med N. I. F:s Fredrikstad avdelning. Föredraget för kvällen hölls av

ordf. i N. K. S. dr. Bergve som talade om »nogen av de viktigste kunststoffer og trekk av deras kjemi».

16. IV. 1937. Disp. Erlandsen höll ett föredrag om »det rustfrie stål og dets anvendelse i næringsmiddelindustrien».

21. V. 1937. Årsmöte varvid till ordf. återvaldes ing. Aaslund. Efter mötet besågs Moss Glasværk.

N. K. S. BERGENS AVDELING.

28. I. 1937. Kemisten H. Bull talade om »en del atomkonstruksjoner till bedre forståelse av kjemiske forhold».

26. II. 1937. Mötet försiggick hos Nerliens Kemisk Tekniske A/S därvarande representant. Dir. Notevarp lämnade en »kort meddelelse om refraktometerets anvendelse ved fettanalyser». Dr. ing. Svane kåserade om mauren som skadeinsekt».

13. III. 1937. Prof. S. Schmidt-Nielsen höll föredrag om »nogen aktuelle konserveringsproblemer».

12. IV. 1937. N. I. F:s Bergens avdeling hade inbjudit föreningens medlemmar att åhöra ett föredrag av produktionschefen vid A/S Vinmonopolet, kem. ing. Erstad om »teknisk sprit».

11. V. 1937. Årsmöte varvid styrer O. Notevarp valdes till ordförande. Efter förhandlingarna kåserade dr. techn. Lexow om »en kjemikers oplevelser i Nordland».

Tidskrifts for Kjemi og Bergvesen innehåll:

N:o 4, 1937. Olav Notevarp: Marine oljers vitamininnhold, ca. 4 sid. G. Haugaard: Glaselektroden, ca. 4 ¼ sid., 2 fig. Leif Tronstad: Om herdbare lettmetall-legeringer, ca. 3 ¼ sid., 4 fig. Ferd. P. Egeberg: Moderne flotasjon og dens muligheter for norsk bergindustri (forts. fr. n:o 3), ca. 4 ¼ sid.

N:o 5, 1937. K. L. B: Bergsverksdriftens verdenskonjunktur i 1936, ca. 1 ½ sid. H. H. Smith: Sveriges kobberindustri og edelmetallproduksjon, ca. 2 ½ sid. W. L. H. Moll: Über Löslichkeit von Celluloseverbindungen, ca. 2 ¾ sid. Leif Tronstad: Om herdbare lettmetall-legeringer, (forts. fr. n:o 4) ca. 4 ½ sid., 1 fig.

N:o 6, 1937. J. A. Hveding und L. C. Strømme: Elektronenbeugungsversuche mit GeJ₄- und SnJ₄-Dampf, ca. 2 sid., 3 fig. O. Braadlie: Om bestemmelse av jordens kalktrang ved laboratorieundersøkelser, ca. 3 ½ sid. G. Haugaard: Om glaselektrodens virkemaade, ca. 1 ¾ sid., 1 fig. J. Lorentzen: Omkring det 2. landsmøte, 1 sid. Emil Knudsen: Beskrivelse av Norsk Hydros kalkstensbrudd på Kjørholt, ca. 5 sid., 9 fig. E. Slåtto: Sulfidmetoden. Nyttiggjørelse av svaveldioksydholdige gasser, ca. 2 ¼ sid.

N:o 7, 1937. J. Kraft Johansson: Flotasjon av ikke sulfidiske mineraler, ca. 7 ½ sid. Anlegg for fremstilling av elektrolytkobber, ca. 1 ¼ sid., 3 fig. Referat fra 2 landsmøte for kjemi, Oslo 18—19 juni 1937. O. Braadlie: Om bestemmelse av jordens kalktrang ved laboratorieundersøkelser, ca. 3 ½ sid., 2 fig.

SVERIGE.

Kemistsamfundet.

17. XII. 1936. Föredrag av Otto Cyrén: En tur till Madeira och Canarieöarna. Den mångåriga redaktören för Svensk Kemisk Tidskrift dr. Kjellin meddelade att han önskade lämna detta uppdrag. Då för redaktörsfrågans definitiva ordnande något förslag icke framkommit uppdrogs åt ordföranden, professor K. Myrbäck att t. v. tjänstgöra som redaktör, medan dr. Kjellin fortfarande skulle handhåva tidskriftens kassa och expedition.

14. I. 1937. Ordföranden höll ett minnestal över samfundets avlidne hedersmedlem, prof. P. Klason. Ing. C. du Rietz höll ett föredrag om »saltfel och andra felkällor vid den kolorimetriska pH-bestämningen». Vidare höll prof. O. Svanberg ett orienterande föredrag om det av 1934 års utredningsmän framlagda förslaget till omorganisation av de kemiska stationerna.

25. II. 1937. Prof. E. H. Riesenfeld höll ett föredrag över ämnet »Nyare undersökningar över tungt vatten och dess förekomst i naturen».

22. III. 1937. Vid mötet föredrogs styrelseberättelsen för 1936 ur vilken bl. a. framgick att medlemsantalet under nämnda år varit 405 mot 392 under föregående år. Vid mötet omvaldes till ordförande prof. Myrbäck och till v. ordförande dir. S. Nauckhoff. Till sekr. utsågs docent N. Hellström efter dr. H. Lundin som undanbett sig omval. Prof. The Svedberg höll ett föredrag om »studiet av högmolekylära ämnen medels ultracentrifugering».

16. IV. 1937. Gemensamt möte för Kemiska Sällskapet och Kemistsamfundet. Prof. A. Butenandt, Berlin—Dahlem höll ett föredrag över ämnet »Chemische Untersuchungen zur physiologischen Spezifität in der Gruppe der Keimdrüsenhormone». Ordf. framförde de båda samfundens tack till föredragaren och överlämnade till honom Kemiska Sällskapets Scheele-medalj i silver.

7. VI. 1937. Mötet hölls i samband med en utflykt till Uppsala där fysikalisk-kemiska institutionen besöktes.

Kemiska Sällskapet i Uppsala.

7. II. 1936. Prof. Svante Mattsson höll föredrag om: Svenska jordmånstyper.

28. II. 1936. Prof. Carl Drücher höll föredrag om: Ionen-gleichgewichte in schwerem Wasser.

20. III. 1936. Prof. O. Svanberg höll föredrag om »brist-sjukdomar hos växter och djur».

24. IV. 1936. Dr. phil. Harry Willstaedts föredrag: svampfärgämnen.

23. IX. 1936. Till ordf. omvaldes docent P. Nylén och till sekr. docent A. Fredga.

22. X. 1936. Gemensamt möte med Kemistsamfundet och Kemiska sällskapet i Stockholm.

17. XI. 1936. Fil. lic. O. Lamm höll ett föredrag om »stärkelse-kornets lösbarhet».

29. I. 1937. Docent A. Fredga höll ett föredrag om metylen-bis-tiomjölksyra.

26. II. 1937. Docent A. Tiselius höll ett föredrag om »elektroforetisk analys».

9. IV. 1937. Professor G. Hägg talade om »fasta lösningar».

13. V. 1937. Föredrag av docent R. Nilsson om »jäsningmekanismen i den levande jästcellen».

2. VI. 1937. Utflykt till Södertälje där Astras kemiska anläggningar besågos.

Kemistsamfundets Analytiska sektion.

22. III. 1937. Ordf. doc. Sundberg talade i anledning av sektionens 15-åriga tillvaro. Styrelseberättelsen föredrogs och vid förrättat val återutsågs doc. Th. Sundberg till ordförande och till viceordf. prof. B. Platan samt till sekr. doc. K. Sjöberg.

Svensk Kemisk Tidskrifts innehåll:

N:o 1, 1937. H. Staudinger: Über die Konstitution der Cellulose, ca. 10 ½ sid. 5 fig. K. Myrbäck: Jäst och trehalos, ca. 2 sid.

N:o 2, 1937. Paul Nylén: Die Kinetik der Verseifung von Dialkylphosphiten. I. Die Verseifung durch Wasserstoff- und Hydroxylionen, ca. 22 ½ sid. 3 fig. Carl du Rietz: Über die Ionenkonzentrationsverhältnisse in dem festen Sulfitzellstoffe. Mitteilung III., ca. 13 sid. Carl Kullgren: Das Auslösen von Lignosulfonsäure mittels Methylalkohol aus Sulfitzellstoff, ca. 10 sid., 1 fig.

N:o 3, 1937. Paul Nylén: Die Kinetik der Verseifung von Dialkylphosphiten. II Allgemeine Säure- und Basenkatalyse bei

der Hydrolyse von Diäthylphosphit, ca. 17 ½ sid. 6 fig. H. Arnefelt: Om titrerfel vid neutralisationsanalys, ca. 9 ½ sid., 2 fig.

N:o 4, 1937. E. H. Riesenfeld: Nyare undersökningar över tungt vatten och dess förekomst i naturen, ca. 10 ½ sid. Arne Fredga: Selensubstituerade Aminosäuren II. Die optisch aktiven Formen von Selencystin, ca. 6 ½ sid.

N:o 5, 1937. Ludwig Ramberg: Kristallisation ur smälta (»utfrysning») och centrifugering som preparativ metod i den organiska kemien, ca. 5 sid. Arne Fredga: Selensubstituerade Aminosäuren III. Über das inaktive Selencystin, ca. 6 ½ sid., 1 fig. K. Myrbäck: Bestämning av gränsdextriners molekylarvikt, ca. 6 ½ sid., 1 fig.

N:o 6, 1937. Folke Nydahl: Någre erfarenheter rörande kvävebestämning i salpeter, ca. 4 sid. T. Thunberg: En rationell enzymnomenklatur. Internationellt arbete härå. 1 sid. Holger Erdtman und Nils Löfgren: Über eine neue Gruppe von lokalanästhetisch wirksamen Verbindungen. α -N-Dialkylamino-säure-anilide (I), ca. 11 ½ sid.

N:o 7, 1937. F. Schlenk u. W. Gleim: Einige Nebenprodukte bei der Cozymasedarstellung aus Hefe, ca. 4 sid. Thure Sandberg: Om R. M.-, Polenske, A- och B-tal hos fett, ca. 9 sid. 3 fig. Harry Hellström, Erich Adler und Hans v. Euler: Bemerkungen über die Gleichgewichte in Dehydrasesystemen, ca. 2 ½ sid.

N:o 8, 1937. Nils Hellström: Mercaptidogrupperns reaktionsförmåga IV, ca. 6 ½ sid., 1 fig. Gunhild Aulin und Holger Erdtman: Studien in der Pentaoxy-benzol-reihe (I), ca. 7 ½ sid. K. Myrbäck und K. Ahlberg: Die Grenzdestrine und die Konstitution der Stärke. Phosphorgehalt von Stärke und Dextrinen, ca. 15 sid., 1 fig.

N:o 9, 1937. The Svedberg: Studiet av högmolekylära ämnen medels ultracentrifugering, 19 sid., 16 fig. Oskar Holmberg: Skakinaktivering av maltamylas, ca. 3 ½ sid.

Meddelandens från Sveriges Kemiska Industrikontr innehåll:

N:o 1, 1937. Diverse utlåtanden.

N:o 2—3 1937. A. S. W. Odelberg och Otto Cyrén: Peter Klason, ca. 3 ½ sid. 1 bild. Hans Chr. Wiborgh: Världens oljeproducenter, ca. 5 sid.

N:o 4, 1937. Den kemiska industrien under år 1936, ca. 26 sid.

N:o 5, 1937. Protokoll, utlåtanden m. m.

N:o 6, 1937. Edvard Schön: Inhemsk tillverkning av tunga kemikalier, ca. 13 ½ sid.; 4 bilder.

N:o 7—9, 1937. Diverse utlåtanden.

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

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

Sömnmedel och sedativa: *Allytal* tabl., *Valural* (bromvalerylkarbamid) tabl., *Diamon* tabl. (smärtstillande), *Adural* (bromdietylacetylkarbamid) tabl., *Autotabletter* (mot bil- och sjösjuka), m. fl.

Maskmedel: *Aspidol* tabl.

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

Medel vid digestionsrubbingar: *Magnesium peroxyd*, (25%) tabl., *Pepsinsaltsyrepulver*, *Antacid* (Ca-silikat + MgO₂), *Anal-suppositorier*, *Hemoroidal* m. m.

Jodpreparat: *Collojod*, *Jodtheocalcium* tabl.

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

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

Järnpreparat: *Tinct. ferri arom.*, *Pentacid* (5% Fe), *Ferr. reduct.* tabl. m. fl.

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

Se alltid efter Medicas namn på etiketten!

O. Y. MEDICA A. B.
HELSINGFORS

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.