

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

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll s. 135. — Kansler, prof. Gust. Komppa hedersmedlem s. 138. — *C.-W. Chydenius*: Johan Jakob Chydenius s. 139. — *R. Örnholm*: Natriumkloridelektrolys med kvicksilverkatoder s. 155. — *T. Enkvist*: Försök att finna katalysatorer för addition av ammoniak till dubbelbindningen i omättade karbonsyror s. 165. — *Lars W. Öholm*: Några kromsalters diffusion i vattenlösning s. 176. — De skandinaviska kemistsamfundens verksamhet s. 188.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 135. — Kansleri, prof. Gust. Komppa kunniajäsen s. 138. — *C.-W. Chydenius*: Johan Jakob Chydenius s. 139. — *R. Örnholm*: Natriumkloridi-elektrolyysi elohopeakatodeilla s. 155. — *T. Enkvist*: Katalyysistä ammoniakkin liittymisessä tyydyttämien karbonihappojen kaksoisidoksiin s. 165. — *Lars W. Öholm*: Muutamien kromisuolojen diffusio vesiliuoksessa. s. 176. — Skandinavian kemistiseurojen toiminta s. 188.

Använd

i Edert laboratorium endast

kvalitetsglas!

„JENA-GERÄTE“

Universalglaset för laboratorie-
bruk.

„JENA-DURAN“

Ett mekaniskt och termiskt syn-
nerligen hållbart glas.

„KAVALIER-35“

Ett billigt laboratorieglass, dock
av fullgod kvalitet.

Fullständigt lager i Helsingfors

G. W. B E R G

Helsingfors - Börshuset - Tel. 20 618.

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XLVI årg.

1937 N:o 4

XLVI vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets proto-
koll s. 135. — Kansler, prof. Gust.
Komppa hedersmedlem s. 138. —
C.-W. Chydenius: Johan Jakob Chy-
denius s. 139. — *R. Örnholm*: Na-
triumkloridelektrolys med kvicksilver-
katoder s. 155. — *T. Enkvist*: För-
sök att finna katalysatorer för addi-
tion av ammoniak till dubbelbind-
ningen i omättade karbonsyror s.
165. — *Lars W. Öholm*: Några krom-
salters diffusion i vattenlösning s. 176.
— De skandinaviska kemistsamfun-
dens verksamhet s. 188.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkir-
joja s. 135. — Kansleri, prof. Gust.
Komppa kunniajäsen s. 138. —
C.-W. Chydenius: Johan Jakob Chy-
denius s. 139. — *R. Örnholm*: Na-
triumkloridi-elektrolyysi elohopea-
katodeilla s. 155. — *T. Enkvist*:
Katalyysistä ammoniakkin liittymi-
sessä tyydyttämien karbonihappojen
kaksosidoksiin s. 165. — *Lars
W. Öholm*: Muutamien kromisuolojen
diffusio vesiliuoksessa. s. 176. —
Skandinavian kemistiseurojen toi-
minta s. 188.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

8. X. 1937.

§ 1. Dr *C.-W. Chydenius* höll ett föredrag om *Johan Jakob Chy-
denius*. Föredraget publiceras i Meddelandena.

§ 2. I programmet följde en kort paus. Därefter invaldes med
styrelsens förord följande nya medlemmar i samfundet: magister
Sven Friberg, föreslagen av professor *Öholm* och undertecknad *En-
kvist*, apoteksvisitator, provisor *John Hisinger*, föreslagen av dr
Östling och undertecknad *Enkvist*, samt magister *Gunhild Johans-
son*, föreslagen av professor *Öholm* och undertecknad *Enkvist*.

§ 3. Ordföranden uppmärksamgjorde medlemmarna på den av
Suomalaisen Kemistien Seura anordnade högtidliga utdelningen
av de första Gadolin-medaljerna den 13 oktober, till vilket tillfälle
samfundets medlemmar fått mottaga inbjudan.

§ 4. Dr *Arne Homén* beskrev en *sinnrik apparat som medger vägning under pågående torkning i torkskåp*.

Med anledning av demonstrationen yttrade sig professor *Öholm* och dr *Homén*.

§ 5. Mötesdeltagarna besökte Socialministeriets och O. Y. Alkoholilikes laboratorier Södra Esplanadgatan 10, vilka förevisades av dr *Tauno Voitila* samt ingenjörerna *Eero Erkkö* och *Veikko Ollilainen*.

Möte. — Kokous.

12. XI. 1937.

§ 1. Ordföranden meddelade, att kansler, professor *Gustaf Komppa* föreslagits till inval som hedersmedlem av samfundet av professor *Ossian Aschan*, dr *Arne Homén* och friherre *John Palmén*, vilket förslag förordas av samfundets styrelse. Förslaget bordlades enligt § 3 av samfundets stadgar till samfundets påföljande ordinarie möte, årsmötet i december.

§ 2. Professor *A. E. Sandelin* höll ett föredrag om *gräddens lipaser*.

I vårt lands norra och östra delar finnas ett stort antal s. k. gräddmejerier. Dessa använda som råmaterial grädde till skillnad från vanliga mejerier, som använda mjölk. Gräddmejerier lämpa sig särskilt för trakter med sämre kommunikationer, där man ej dagligen kan föra mjölken till mejeriet, utan där man samlar grädden under flere dagar innan den sändes att kärnas. Gräddmejeriernas smör är känt för att genomgående vara sämre än andra mejeriers. Föredragshållaren hade närmare studerat orsakerna härtill och funnit att felet icke beror på arbetsmetoder eller personal: gräddmejerierna äro fullt ut lika snygga och hava lika väl fackutbildad personal som andra mejerier; ej heller är orsaken att söka i förhållandena under råvaran. Felet beror enbart på att gräddmejeriernas råvara i allmänhet uppbevaras rätt länge innan den kärnas till smör. Under sådana förhållanden äro gräddens fettspjälkande enzym eller lipaser av den största betydelse. Dessa lipaser äro substanser som hava förmågan att befordra mjölkfettets uppspjälkning (förtvålning) i glycerin och fettsyror, särskilt smörsyra. De bildade fria fettsyrorna ge snart smöret en härsken lukt och smak. För gräddmejerierna vore ett förfarande att oskadliggöra lipaserna av största betydelse. Föredragshållaren redogjorde för egenskaperna hos gräddens lipaser och framhöll att de till skillnad från en del bakteriearters äro tämligen lätt påverkade i det de t. ex. icke tåla uppvärmning till 90 grader och även göras overksamma genom ansyrning av lösningen. Försök hava gjorts att medelst tillsats av olika ämnen till grädden hindra lipasernas verksamhet; exempelvis natriumfluorid, socker, glycerin och koksalt hava kommit till användning. Tillsats av kok-

salt har praktiserats bl. a. i Norge, men kan icke komma i fråga i vårt land, emedan kärnmjölken då bleve omöjlig att använda på grund av salthalten; denna kärnmjolk är hos oss en nästan lika eftertraktad mejeriprodukt som själva smöret. I Australien och på Nya Zeeland förekomma nästan enbart gräddmejerier och dessas smör har icke den med fettspjälkningen följande bittra smaken. Förklaringen härtill står att finna däri att i dessa länders varma klimat mjölksyrebakterierna utvecklas så hastigt, att den bildade mjölksyran ansyrar grädden och därmed oskadliggör lipaserna innan dessa hinna märkbart spjälka fett. Grädden surnar alltså mycket snart men härsknar ej. I vårt kalla klimat hinner mjölken däremot härskna innan den surnar. Även hos oss föreligga vissa möjligheter att hindra härskningen t. ex. genom att inympa bakteriekulturer, genom att lindrigt uppvärma grädden så att mjölksyrebakterierna komma till hastig utveckling eller genom att uppvärma grädden så starkt att lipaserna förstöras. Det säkraste är dock att tillse att grädden genast som färsk föres till mejeriet.

Med anledning av föredraget yttrade sig dr *Homén* och föredragshållaren.

§ 3. Ingeniör *R. M. Örnholm* höll ett föredrag om *natriumklorid-elektrolys med kvicksilverelektroder*. Föredraget publiceras i *Meddelandena*.

Med anledning av föredraget yttrade sig dr *Nybergh*, ingenjör *Hernberg* samt föredragshållaren.

Hedersmedlem.



Kansler, professor Gustaf Komppa.

Vid sitt årsmöte den 12 december 1937 beslöt Finska Kemistsamfundet enhälligt kalla kansler, professor Gustaf Komppa till hedersmedlem av samfundet.

Johan Jakob Chydenius.

Föredrag hållet vid Finska Kemistsamfundets möte den 8 oktober 1937¹⁾.

Av

Carl-Wilhelm Chydenius.

Johan Jakob Chydenius härstammade från en av våra, från början av sjuttonhundra- till medlet av adertonhundratalet, mest bekanta prästsläkter. På denna tid inskränkte sig prästernas verksamhet icke till att vara församlingens själasörjare, utan togos de även i anspråk på de mest olika områden, där en högre bildning förutsattes. Ett typiskt exempel härpå var den kända Karleby-prosten Anders Chydenius, född 1729, som, förutom att han var en kunskapsrik teolog och en av sin tids mest framstående nationalekonomer, även hade god kännedom om medicin och kemi. Det är känt, att Anders Chydenius vid sidan av sina teologiska studier i Upsala även sysselsatte sig med kemi och senare själv delvis framställde de mediciner han behövde i sin läkarepraktik. Anders' äldre bror, Samuel Chydenius, född 1727, torde varit den första inhemska läraren i kemi, i det han år 1753 utnämndes till »Chemie Docens» vid Åbo akademi och senare till extra ordinarie adjunkt. Samuel Chydenius, som även undervisade i fysik och matematik, inrättade på egen bekostnad ett kemiskt laboratorium, enär något sådant då ännu icke fanns vid akademien. Denne riktbegåvade vetenskapsmans bana ändades emellertid redan vid 30 års ålder, då han drunknade i Kumo älv vid inspektion av ett strömningsarbete. Ett eget kemiskt laboratorium fick Åbo akademi år 1764, efter det att år 1761 en professur inrättats.

¹⁾ Som källor för denna framställning ha använts: J. J. Chydenius originala manuskript och brevsamling, vilka befinna sig i mitt släktarkiv, samt av J. J. Chydenius offentliggjorda publikationer. — Dessutom personliga minnen, i tiden meddelade mig direkt av änkeprofessorskan *Hilda Chydenius* samt sönerna, professor *Wilh. Chydenius* och med. lic. *K. S. Chydenius*, ävensom prof. Edv. Hjelts minnestal i Finska Vetenskaps-Societeten och samtida tidsskildringar.

Efter en generation finna vi igen en företrädare för släkten som universitetstjänsteman, nämligen Johan Jakob Chydenius' fader, Anders Johan, som år 1829 förordnades till ombudsman vid Universitetet. Johan Jakob Chydenius' äldsta son var juris professorn, Wilhelm Chydenius, och dennes brorson Johan Jakob är nu docent i gynekologi. Som ett kuriosum kan nämnas, att i den kvarlevande äldsta grenen av släkten, till vilken Johan Jakob Chydenius hörde, sedan slutet av 1600-talet samtliga äldsta manliga medlemmar innehaft akademisk grad samt att i denna gren fanns den ena av landets två första familjer, där alla hade studentexamen. Släkten Chydenius har sålunda månhundraåriga akademiska traditioner.

* * *

Johan Jakob Chydenius föddes i Helsingfors den 17 augusti 1836 som son till den tidigare nämnda Anders Johan Chydenius och dennes hustru Margareta Sofia Enbom. Anders Johan Chydenius, som blev filosofiedoktor år 1819 och juriskandidat år 1823, var först asesor och slutligen överkommisarie vid allmänna revisionsrätten. Av hans efterlämnade korrespondens att döma var han rätt anlitad i juridiska- och affärsuppdrag, vilka han skötte med synnerlig omsorg och punktlighet. Affärsverksamheten resulterade bland annat i inköpet av I. Simelii Arfvingars Tryckeri. Vid sidan härav



Anders Johan Chydenius.



Margareta Sofia Chydenius f. Enbom.
Johan Jakob Chydenius föräldrar.



Johan Jakob Chydenius under
uppväxtåren.



E. A. Arppe.

drevs ett intensivt jordbruk på Nordsjö gård i Helsinge, där många förbättringar infördes. Det nationalekonomiska intresset tog sitt uttryck bl. a. i publikationen »Några tankar om maskinernas inflytande.» Margareta Sofia Enbom var, enligt hörsägen, en mycket viljestark kvinna, som efter makens död övertog den direkta skötseln av tryckeriet. Detta utvecklades betydligt under hennes kraftiga ledning. — Sådana voro Johan Jakob Chydenius' föräldrar: fadern en mångsidigt intresserad, ordentlig och framgångsrik man; modern driftig och bestämd.

Under uppväxtåren på Nordsjö gård fattade Johan Jakob Chydenius intresse för naturen och dess företeelser. Efter att vid icke fyllda 15 år hava blivit student år 1851 från Helsingfors Privatlyceum, ägnade han även de första åren av sina studier åt naturalhistorien, men intresserade dekanus Arppe sin begåvade elev för kemien. Genom Arppes uppmuntran drogs han helt till denna vetenskap. År 1853 gjorde Chydenius genom Pojo en privat forskningsresa till de åländska öarna och Utö. Anteckningar från denna resa finnas i behåll, men hava icke publicerats. På resan anträffades en del tidigare okända växter som examinerades. Speciellt fäster man sig emellertid vid en anmärkning om att Utö säkerligen borde lämpa sig till badort, vilket visar den unga Chydenius mångsidiga intressen. Resan skedde på egen bekostnad i motsats till en senare resa, som Sällskapet Pro Fauna et Flora Fennica stod för. Under sommaren år 1856 finna vi nämligen Chydenius tillsammans med J. E. Furuhjelm på en botanisk forskningsresa i Ladoga-

trakten, där de i denna landsdel förekommande växterna noga observerades och jämfördes med Flora Karelica. Resan omfattade Valamo och hela Ladoga-kusten från Kexholm till ryska gränsen. En reseberättelse publicerades år 1858 i Sällskapet Pro Fauna et Flora Fennicas skrifter. Redogörelsen börjar med en översikt av själva reserutten och naturen i dessa trakter. Förutom noggranna beskrivningar över insamlade växter, deras blomningstid, utförliga botaniska förteckningar o. a. dylikt, ingå observationer över fjärilar och Ladogafiskar. Enär för några år sedan diskuterades förekomsten av störr (Acipen-



J. J. Chydenius som fil. kandidat.



Adolf Erik Nordenskiöld.

ser sturio) kan annoteras en anmärkning att den då och då fångats i Ladoga.

I detta sammanhang kan nämnas att Chydenius åren 1857—1859 omhändertog undervisningen i naturkunnskap vid Fruntimmersskolan i Helsingfors.

Den 10 maj 1856 avlade Chydenius kandidatexamen och promoverades följande år den 29 maj till fysisk-matematisk magister: »amplissimi physico-matematicorum in universitate laudata ordinis.» Detta var första gången promotion skedde inom den, till självständig fakultet ombildade, tidigare fysisk-matematiska sektionen av filosofiska fakulteten. Promotionen till vilken gäster från Sverige inbjudits, var detta år särskilt högtidlig, enär universitetet samtidigt firade ett 700 års jubileum av kristendomens införande i Finland. Promotor var decanus A. E. Arppe. Vid samma promotion erhöll småkusinen,

den lovande fysikern Carl Emil Chydenius lagerkransen och den intima vännen Adolf Erik Nordenskiöld promoverades samtidigt till doktor. Speciellt den sistnämnde kom senare att utöva inflytande på Johan Jakob Chydenius' vetenskapliga produktion. — I historisk-filologiska fakulteten promoverades följande dag till magister brodern Anders Herman Chydenius, senare främst känd som inflytelserik tidningsman, vilken försökte verka medlande i språkstriden. Promotionshögtidigheterna avslutades med en avskedsfest för de svenska gästerna, vid vilken som talare bl. a. uppträdde Adolf Nordenskiöld. Generalguvernören, greve Berg, som redan några år tidigare haft en sammanstötning med Nordenskiöld, tog talet till anledning att landsförvisa honom. Sålunda förlorade landet i samband med denna märkliga promotion en av dess namnkunnigaste män, som studerat vid den fysisk-matematiska sektionen.

Bakgrunden till den Nordenskiöldska landsförvisningen är den oro och det konstituella uppvaknande i studentkretsarna, som uppstått dels genom det orientaliska kriget, dels genom monarkskiftet på Rysslands tron. Oron hade bl. a. tagit sig uttryck i det bekanta »Anders-kalaset» på Tölö världshus den 30 november 1855. Tölö-affären har nu sin aktualitet genom att det gamla Tölö världshuset skall rivas för att lämna plats åt en pågående utvidgning av Hesperia parken. En del studenter hade beslutat, att gemensamt jämte några inbjudna vänner fira sin namnsdag med ett »jättekalas». Under inflytande av feststämningen hölls flere tal där i skämtsamma vändningar alluderades på Krimkriget och andra aktuella händelser. En av musikanterna rapporterade härom till myndigheterna och följden blev, att flere deltagare ådömdes disciplinera straff. Bland gästerna voro även Adolf Nordenskiöld och Johan Jakob Chydenius. — Chydenius' patriotism hade gamla anor. Hans farfars far, kyrkoherden i Wasa, Jakob Chydenius, misshandlades under finska kriget av kosackerna till döds, emedan han vägrade att svära trohetseden till ryssarna.

Chydenius korrespondens från Stockholm med Robert Montgomery visar, att han drömde om en frihetskamp, som skulle helt lösgöra Finland från Ryssland. Han skriver beundrande om »de förhoppningsfulla rörelserna i Ungern och Polen och det nyligen befriade Italien, där dessa förtryckta nationer på ett ädelt och varmt sätt arbeta på sin frihet. — Tanken ledes till det egna fädernelandet, där så mycket åt detta håll borde göras». Dessa citat visa den varma patriotens, som nära 60 år före frihetskriget drömde om denna kamp mot förtrycket. I Stockholm var Chydenius ivrigt verksam för att vinna den svenska pressen för Finlands sak och arbetade han även efter hemkomsten aktivt i den fosterländska rörelsen. I partipolitiken tog

Chydenius icke någon aktiv del, men torde i åskådningssätt hava stått närmast de s. k. liberalerna (Helsingfors Dagblad), vilka arbetade för en enig finsk front mot Ryssland.

Chydenius, som tillhört den österbottniska studentavdelningen tills dessa institutioner år 1852 av myndigheterna upphävdes, deltog aktivt i de illegala avdelningarnas verksamhet. Även senare som universitetslärare följde han intresserat med studentpolitiken och dess strömningar. Åren 1862—1868 var han fysisk-matematiska fakultetens kurator. Från 1868 till 1870 var han den första legaliserade studentkårens, eller som den då hette allmänna studentmötenas ordförande och var i denna egenskap mycket populär bland studenterna. Österbottniska avdelningens inspektör var Chydenius 1875—1880.

I sitt hem och under studietiden hade Chydenius mottagit starka litterära impulser, vilka senare ytterligare stärktes genom giftermålet år 1862 med professor C. G. Estlanders yngsta syster, Hilda Lovisa. Även intressena i Simelii Arfvingars Tryckeri och umgänget med brodern, Anders Herman, och dennes vänner förde honom i beröring med publicist- och litterära kretsar. Vid 21 års ålder publicerade han i Litteraturbladet ett i Österbottniska avdelningen, vid en fest till Porthans minne, hållet föredrag om: »De naturvetenskapliga studiernas första uppträdande vid det Finska Universitetet». Han redogör där i huvudsak för Johan Browallius' och Carl Fredrik Mennanders gärning, som varit grunden för naturstudierna i Finland. I Litterärtidskrift var Chydenius redaktör från dec. 1863 till jan. 1865. I årgången 1864 finnes ett flertal välskrivna och instruktiva populärvetenskapliga artiklar behandlande: fotografi, astronomi, fysiologi och kemisk teknologi. — I tidskriften Joukahainen ingick år 1860 en uppsats om: »Naturvetenskapsmännen under franska revolutionen.» Då C. G. Estlander år 1876 begynte utgiva Finsk Tidskrift medverkade Chydenius, främst med recensioner över kemisk litteratur. Även i Helsingfors Dagblad var han en ivrig medarbetare i vetenskapliga och lantbruksfrågor.

* * *

Hösten 1856 erbjöds Chydenius anställning som t. f. laborator vid kemiska laboratoriet, och innehade han denna plats i tre år. Under Arppes inspirerande och kunskapsrika ledning utförde han härvid sin första vetenskapliga undersökning »Om Anilins inverkan på Platinachlorur och svafvelsyrlig Platinoxidul», vilken publicerades år 1859 såsom licentiatavhandling. Vid tidpunkten för detta arbete pågick en ivrig diskussion om platina-ammoniakbaserna, de s. k. Reitsetska, Gerthardska och Gros'ka baserna, samtidigt som Wurtz och Hofmanns upptäckter angå-

ende analogin mellan ammoniakbaserna (etylamin, metylamin o. a.) samt motsvarande anilin-(fenylamin) föreningar väckt uppseende. Chydenius ville nu undersöka huruvida anilin-platinaföreningar förhöllo sig analogt till platina-ammoniakbasernas föreningar. Arbetet försvårades av, att, dels en del av de på teoretiska grunder väntade föreningarna icke kunde framställas, dels av att de erhållna baserna visade sig vara mycket obeständiga. Chydenius kom emellertid till det resultatet, att det verkligen existerade analogi mellan ammoniakplatinaföreningarna och de som uppkommo genom anilin, men att även olikheter förekommo, bl. a. att anilinföreningar behandlade med mera anilin ej övergå till någon diplatosamin motsvarande förening. Själv var Chydenius icke nöjd med resultatet av arbetet, enär han icke lyckades lämna något uttömmande svar på sin uppgift. Arbetet ansågs emellertid vara förtjänstfullt samt visa, att han låg väl inne i de teorier som förekommo på den organiska kemins område. — Då just nämnda undersökningar avslutats reste Chydenius på två år till Stockholm för att fortsätta sin utbildning. Nordenskiöld, som under tiden blivit föreståndare för Riksmuséets mineralkabinetts laboratorium, beredde Chydenius plats därstädes, varigenom hans arbeten kommo att inriktas på jordmetallerna. I Svenska Vetenskapsakademins förhandlingar för 1860 offentliggjordes tillsammans med Nordenskiöld en uppsats: »Försök att framställa kristalliserad thorjord och tantalsyra». Den vid dessa försök använda thorjorden var isolerad ur organit, som forskarena själva insamlat i Norge. Såväl thorjord som tantalsyra framställdes i ren form och karakteriserades noggrant.

Chydenius fortsatte arbetena och publicerade år 1861 resultatet av dessa forskningar såsom specim för docentur, benämt »Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter. Berzelius hade år 1829 offentliggjort en avhandling om ett nytt norskt mineral, som han kallade thorit. Ur mineralet isolerade Berzelius jordmetallen thorium. Kersten hade tio år senare påvisat thorium i det Sibiriska mineralet, monazit, och Wöhler hade funnit den i pyrachlor. Bergman hade även i Brevig i Norge funnit ett mineral, organit, som han uppgav innehålla en ny metall, donarium, men måste senare efter polemik med andra forskare medge att metallen i själva verket var thorium. Thorföreningarna voro dock ännu rätt outforskade, varför Chydenius ställde för sig uppgiften, att kvantitativt bestämma deras sammansättning samt att karakterisera dem i kemiskt och fysikaliskt hänseende. De ingående undersökningarna inleddes med bestämmandet av thorhalten i ett flertal mineral, varvid svårigheten att avskilja uranoxid och zirkonsyra försvårade de kvantitativa bestämningarna. I euxenit, som tidigare undersökts av Mosander, kunde Chydenius emellertid icke med sä-

kerhet påvisa thorjord. Noggranna analyser gjordes över thoriums halogenföreningar och dess salter varvid även kristallformerna angåvos. Atomvikten för thorium beräknades till 59.16 varvid användes följande värden: H = 1, C = 6, O = 8, N = 14, Cl = 35.46, K = 39.11 o. s. v. Omräknat enligt gällande värden skulle detta giva ca. 236 mot nu antagna 232.4.

Möjligen anade Chydenius, vilken enorm teknisk betydelse thorium senare skulle få, speciellt i gas-glödkroppsindustrin. Efter det att »Auer patenten» uttagits år 1896 bestodo nämligen



J. J. Chydenius som professor.

så gott som alla »gasstrumpor» av ca. 99 % thoroxid och 1 % ceroxid. Strumpan impregnerades med en lösning av justnämnda metallers nitrater och kvarlämnade efter förbränning en vävnad av oxiderna. Råmaterialet för framställningen av thoriumnitrat var brasiliansk monazitsand, om vilken i början av detta århundrade pågick en ekonomisk dragkamp.

Med anledning av att Chydenius icke hade kunnat med bestämdhet påvisa thorjord i euxenit verkställde han nya undersökningar av euxenit från Arendal i Norge och fann, att denna innehöll 6.28 % thorjord. Resultatet av detta arbete publicerades 1863. (*Om thorjord i euxenit*)

Från Stockholm hade Chydenius, förutom resan med Norden-skiöld till Norge, gjort kortare resor till Tyskland och Danmark.

Efter hemkomsten i september 1861 utnämndes han till docent, och avlade samma år, den 13 december, filosofielicentiat-examen: »quapropter laudatus ille dominus percelebris philosophie doctor». På grund av att Arppes rektorat förnyades, förordnades Chydenius 1862 till tjänstförrättande professor i kemi och upprätthöll i denna egenskap undervisningen ända till hösten 1869 då Arppe lämnade rektoratet. Arppe erhöi emellertid redan i mars



A. Wurtz.

1870 avsked som emeritus och efterträddes av Chydenius, vilken den 23 november samma år utnämndes till ordinarie professor.

Redan i Chydenius' första akademiska avhandling fram-skyntar hans beundran för Wurtz, som var en av den moderna kemins förgrundsgestalter. I hans laboratorium vid Ecole de médecine i Paris utfördes ett sjudande forskningsarbete, som verkade tilldragande på den vakne och framåtsträvande Chydenius. År 1866 erhöi han i en mycket skarp konkurrens Alexandersstipendiet och blev härigenom satt i tillfälle att resa till Paris, där Wurtz beredde honom plats i sitt laboratorium. Chydenius arbetade här med ett olefin, ceten (hexadecylen) $C_{16}H_{32}$, av vilket han framställde halogenderivat. Främst

undersökte han cetenbromid, $C_{16}H_{32}Br_2$, och monobromceten, $C_{12}H_{21}Br$. Genom behandling med kalihydrat, av det sistnämnda erhöill han genom destillation ett nytt kolväte, cetylen. (hexadecyliden) $C_{16}H_{30}$, vilket var det högsta då kända kolvätet i acetylen-serien. Ett försök att erhålla ett nytt kolväte med formeln $C_{16}H_{28}$ misslyckades. Icke heller erhöills glykolen av ce-



Berthelot.

tenet. — Utöver dessa undersökningar av högmolekylera, omätade kolväten arbetade Chydenius med hexylenpseudourinämne samt experimenterade med äggviteämnenas förhållande till kopparoxid-ammoniak. Resultaten av de experimentella arbetena publicerades i franska vetenskapsakademins förhandlingar år 1867 och följande år till en del på tyska i Chemisches Centralblatt. Ett föredrag över undersökningarna av ceten höll Chydenius i januari 1867 i Societé chimique. — Vetenskapligt av större betydelse än de experimentella arbetena var emellertid den personliga kontakten med Wurtz och den världselit av kemister, som han samlat omkring sig. Chydenius, som på grund av sina gedigna kunskaper och sin charmfulla person

blev mycket omtyckt, vann i Paris flere av sin samtids mest framstående forskare som nära vänner. Under denna kemins brytningstid, var Paris den kemiska vetenskapens brännpunkt där såväl den gamla skolan som de nya riktningarna hade sina anhängare. Berthelot föreläste i College de France och tog Chydenius tillfället i akt att även höra denna frejdade vetenskapsman, samt följde även med undervisningen i Sor-



Balard.

bonne och Conservetoir des Arts et Metiers där bl. a. Balard verkade. (Bild X). Chydenius anslöt sig till de nyare kemiska betraktelsesätten, vilka han efter hemkomsten införlivade i sin undervisning. Härigenom påverkade han under en lång tid framåt riktningen av den kemiska åskådningen i Finland.

Enär byggandet av ett nytt kemiskt institut för universitetet i Helsingfors år 1866 påbörjats, ingick i reseplanen även studier av utländska laboratorier. Chydenius besökte därför på hemresan från Paris en del tyska universitetsstäder bl. a. Göttingen där han sammanträffade med Wöhler. Planen för det kemiska institutet hade väl uppgjorts av Arppe, men han hade på grund av sitt rektorat icke mycken tid övrig för utarbetan-

det av densamma eller till övervakandet av själva byggnads- och inredningsarbetena. Upprättandet av laboratoriet måtte hava varit arbetsdrygt, ty jag påminner mig, att professorskan Chydenius, flere gånger sade att detta bygge knäckte hennes mans krafter. Hon tyckte icke alls om det »otäcka» laboratoriet, som hon uttryckte sig, och berättade, som belägg på sin motvilja, att silvret, huru mycket det än putsades, alltid var svart av inträngande gaser i deras bostad ovanför laboratoriet. Denna anmärkning är av ett visst intresse, ty det visade sig ju, att ventilationssystemet icke var tillräckligt effektivt för att laboratoriet icke skulle störa de andra inrättningarna i samma hus. Chydenius hade tidigare förutsett svårigheterna med laboratoriet i byggnaden mot Nikolaigatan (nuv. Snellmangatan), men icke fått sina åsikter hörda, då ju byggnadskommittén, som naturligt är, försökte på allt sätt nedbringa kostnaderna. Frågan om laboratoriets placering var segsliten och en del ville placera laboratoriet i en nybyggnad vid gamla gymnastikinrättningen. Rätt snart konstaterades, att laboratoriet måste flyttas och behandlades denna fråga under de sista åren av Chydenius' verksamhet som professor, men fick sin definitiva lösning först år 1884, då beslut fattades om uppförande av den nuvarande byggnaden vid Regeringsgatan.

Som tidigare nämnts blev Chydenius 1870 professor i kemi efter att de facto redan hava skött professuren under nio år. Han speciminerade med en avhandling om »*Högre phenoler af serien $C_nH_{2n-6}O$, framställda genom syntes af deras aethylethrar*», vilken trycktes år 1871. Arbetet inleddes med en instruktiv och mycket klar översikt av det kemiska betraktelsesättet över de aromatiska föreningarna, främst den geniala Kekuléska benzolteorin. Chydenius tillmäter den Wurtz-Fittigska reaktionen, (substitution av halogen mot en kolväterest under inverkan av natrium i eter-lösning), den allra största betydelse för syntes av kolväten. Modifierad för syntes av fenoler skulle denna bliva följande: man skulle i etyletern av den vanliga fenolen införa brom i fenylnradikalen, samt sedan genom den Wurtz-Fittigska metoden försöka utbyta denna mot en alkoholradikal, samt slutligen skulle man med jodväte borttaga den förra etylgruppen och införa väte då den nya fenolen vore färdig. På detta sätt framställdes kresol, etyl- och amylenol. I samband med detta omfattande och samvetsgrant utförda arbete skyntade för Chydenius många olösta frågor och intressanta forskningsuppgifter, men var han senare tyvärr icke i tillfälle att fullfölja sina lovande arbeten på detta gebit.

* * *

Året 1870, då Chydenius utnämndes till professor, var för honom mycket ansträngande, enär han även omhänderhade anordnandet av den första allmänna lantbruksutställningen i Helsingfors. Han hade nämligen sedan 1859 varit sekreterare i Nylands och Tavastehus läns lantbrukssällskap och innehade denna befattning enda till 1873, då han lämnade sekretariatet, men kvarstod ännu fem år i styrelsen som viceordförande. Chydenius' verksamhet på detta område har betecknats som mycket förtjänstfull och medryckande. Över lantbruksmötet i Helsingfors publicerades en diger berättelse, som visar, att Chydenius låg väl inne i såväl lantbruk som dess binärningar. Troligen kommo dessa insikter till stor del från erfarenheterna på Nordsjö gård och från vistelserna på Frugård i Mäntsälä hos svågern Otto Nordenskiöld, en bror till tidigare omtalade Adolf Nordenskiöld. Vid denna tid fanns det ännu icke personer med agrikultur-kemisk specialitet, varför Chydenius' kemiska kunskaper förenade med intresse för agrikultur blevo av betydelse för landets jordbruk. Han utförde bl. a. flere analyser av jordarter och undersökte superfosfatet då det infördes i vårt land. Även sockerbetsodlingen intresserade sig Chydenius för, och utförde under åren 1873—1875 vidlyftiga bestämningar av sockerhalten i finska vitbetor. Resultaten blevo år 1894 publicerade i tidskriften »Biet». I detta sammanhang kan omnämnas att Chydenius år 1865 undersökte vattnet i Wanda å, då frågan om vattenledning uppkom och förnyade undersökningarna år 1875 då stadsmyndigheterna behandlade övertagandet av vattenledningen. Hans gynsamma votum torde varit avgörande för frågans behandling. — Det arbetsdryga året, med tillträdet av ordinarie professor, offentliggjorde Chydenius ännu i Finska Vetenskaps Societéns Förhandlingar: »*Meddelanden från Universitetets kemiska laboratorium*», vilka främst gällde mineral- och jordanalyser.

Till Wien gjorde Chydenius sommaren 1873 en resa och besökte där världsutställningen. Hans intressen på expositionen synas hava varit de mest mångsidiga: kemi, kemisk apparatur, farmakologi, agrikultur och maskinteknik, varom de hemförda broschyrerna och anteckningarna bära vittne.

Utöver tidigare omnämnda vetenskapliga och litterära produktion publicerade Chydenius en del uppsatser i Finska Vetenskaps Societéns förhandlingar behandlande bl. a. jäsningsprocesserna, mineralanalyser och kemiska meddelanden.

I Geologiska Föreningens i Stockholm förhandlingar för 1875 finna vi i en redogörelse över undersökningar av ett fossilt harts, som Nordenskiöld fört med sig från Harön vid Grönland. Mängden av material var emellertid icke tillräckligt, för att tillfredsställande bestämningar skulle kunna göras. Hartset var jämförbart, men icke identiskt med retinit, som funnits i Si-

birien och på Nordamerikas nordostliga kust. Chydenius hänvisar till sina analyser av retinit under åren 1870—1871.

Redan 1853, vid sjutton års ålder kallades Chydenius till medlem av sällskapet Pro Fauna et Flora Fennica. År 1866 blev han på förslag av Wurtz invald i Societé chimique i Paris och tog under Paris vistelsen aktivt del i dess verksamhet bl. a. genom tidigare nämnda föredrag om undersökningarna över ceten. Ledamot av Finska Vetenskaps-Societeten blev Chydenius 1871 och var dess ordförande åren 1874—1875. Han höll här år 1874 ett föredrag om jäsningsprocesserna och följande år ett tal vid årsmötet. — I Geologiska Föreningen i Stockholm invaldes Chydenius år 1876.

Vad Johan Jakob Chydenius som vetenskapsman beträffar, tror jag, att det icke är överdrivet att säga, att han var ovanligt begåvad och vaken. Hans intresse för alla nya strömningar inom kemien var påfallande, men han strävade till att genom egna undersökningar bilda sig en egen uppfattning om företeelserna. Hans laboratoriarbete torde hava utmärkt sig för elegans och minutiös noggrannhet. På grund av en övermåttan stor arbetsbörda rättfärdigade dock icke Chydenius' vetenskapliga produktion de lysande egenskaper naturen utrustat honom med. Denna arbetsbörda blev honom även övermäktig. Redan vid 44 års ålder brötos Chydenius' krafter, varför han 1880 såg sig nödsakad att anhålla om avsked från sin professur. Han hade dock hunnit verka som akademisk lärare i 20 år och ligger tyngdpunkten av hans gärning just i hans kemiska undervisning. Föreläsningarna voro livfullt medryckande, spirituella och stilistiskt fulländade. De omfattande kunskaperna i de nyaste kemiska teorierna bibragtes auditoriet elegant och lättfattligt. Chydenius' föreläsningar voro även bland de mest besökta vid hela universitetet. I laboratorieundervisningen, som Chydenius hade att genomföra med tillhjälp av endast en laborator, var han hjälpsam och vann sina elever genom sitt anspråkslösa uppträdande och sin skämtsamma uppmuntran. Chydenius var enligt sin samtids omdöme en gudabegåvad lärare.

Personligen var Chydenius allmänt omtyckt och på grund av sin redbara karaktär samt sin ädla och mänskliga inställning till livet och medmänniskor. Han var tillgänglig och vänsäll samt delade rikligt med sig av sina naturgävor. Elegant och spirituellt förstod han att utan högmod giva andra del av sin mångsidiga begåvning. Denna intagande och charmfulla person var även övermåttan godhjärtad. Det berättas bl. a. att en gång då Chydenius hade en bjudning en tiggare ringde på dörren. Chydenius öppnade själv och då han åter uppenbarade sig i sällskapet hade han icke mera någon rock, ty den hade tiggaren fått. Bland Chydenius efterlämnade papper finnes även en hel packe borgesförbindelser, som han fått lov att inlösa.

Chydenius levde ännu 10 år efter det han lämnade professuren, men sjukdomen förhindrade allt arbete. Han hade dock ännu tillfredsställelsen att kunna följa med sina båda söners studier och framgångar. Det har icke varit möjligt att fastställa arten av Chydenius lidande, men talade hans samtid om överansträngning. En nulevande läkare, som i unga år sett Chydenius som sjuk, visste endast berätta, att varken inhemska eller utländska läkare kunde hjälpa enär man icke kunde ställa någon diagnos. I brev från Stockholmsvistelsen och från Paris talas om reumatismen och »sidstickningar». — Sjukdomen var emellertid obeveklig; vad naturen givit i så rikligt mått bröts ned långsamt men obevekligt. Den 4 november 1890 slöts ett rikt liv, som dock skulle ända i ett långt lidande.

* * *

Jag tror, att denna framställning icke kan slutas bättre än med ett citat av Johan Jakob Chydenius' avslutning till en av sina föreläsningar: »Om någon uttröttad af det långa, tråkiga föredraget, helt fredligt insomnat och der i drömmen sett för honom ensam ljufvliga bilder, så får jag säga på förhand, att jag på intet sätt skall finna mig chikanerad deraf, utan det skall alltid vara mig kärt att veta, det jag åtminstone åstadkommit det, att någon, trött av dagens mödor och besvär, efter vandringen på collegierna m. m. några timmar förr än vanligt fått njuta en stunds efterlängtnad, ljuf hvila».

Publikationer:

- 1857 De naturvetenskapliga studiernas första uppträdande vid det finska universitetet. (Litt. bl. f. allm. bild. 11).
 1858 (jämte J. E. Furuholm) Berättelse över en naturhistorisk resa i Karelen. (Notiser ur: Sällsk. Pro Fauna & Flora Fennica. Ny följd.)
 1859 Om Anilins inverkan på Platinachlorur och svafvelsyrlig Platinaoxidul.
 1860 Naturvetenskapsmännen under franska revolutionen (Joukahainen 4) — (jämte A. E. Nordenskiöld) Försök att framställa kristalliserad thorjord och tantalsyra. (Öfvers. af K. sv. Vet. Akad. förh.)
 1861 Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter. (Diss)
 1863 Om Thorjord och Euxenit. (Acta S. S. F. 7). — Det nyaste om fotografien (Litt. Tidskr. pag. 13).
 1864 Om fallande stjärnor (Litt. Tidskr. pag. 75) — Människosläktets ålder (Ibid. pag. 203) — Vetenskapligt om sömnen. (Ibid. pag. 478) — Färgämnen ur tjära. (Ibid. pag. 548) — De svenska expeditionerna till Spetsbergen. (Ibid. pag. 581).
 1867 Sur la pseudo-urée héxylénique. (Comptes rendu de l'Acad. de sc. Paris 64) — Sur les composés bromés et chlorés du ceténe et pur leurs dérivés. (Ibid.)
 1868 Über die Verbindungen des Ceténs mit Brom und Chlor und Ihre Abkömmlinge. (Chem. Centralbl. N:o 4).

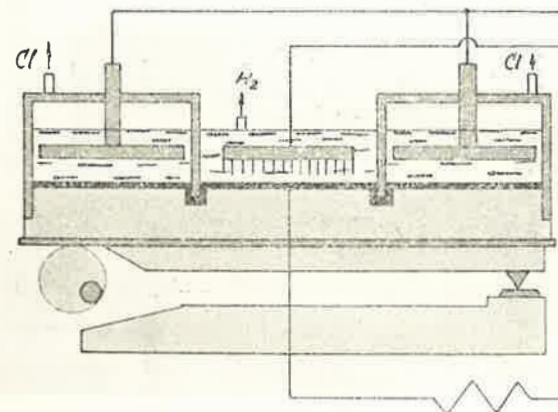
- 1871 Högre phenoler av serien $C_nH_{2n-6}O$, framställda genom syntes af deras acetylethrar. (Diss.) — Berättelse om det sjätte allmänna Finska lantbruksmötet i Helsingfors. — Meddelanden från Universitetets kemiska laboratorium:
1. Om en ny dolomitartad kalk från Pargas.
 2. Analyser om fosfatjord från Ryssland.
 3. Om ett nytt sätt att öfverföra itadibrombrandvinsyra till itankonsyra.
 4. Undersökning af tvenne fossila harzarter. (Öfvers. af F. V. S. förh. 13.)
- 1874 Om jerningsprocesserna. Föredrag. (Öfvers. af F. V. S. förh. 16)
- 1875 Tal hållet vid årsmötet. (Öfvers. av F. V. S. förh. 17) — (jämte F. Wiik) Analyser af finska mineraler. (Ibid. 17). — Undersökning af fossilt harz från Grönland. (Geol. För. i Sthm. förh. 2.)
- 1876 Anmäl. af H. E. Roscoe: Kemi, Kemia. (Finsk Tidskr. pag. 207).
- 1877 Anmäl. af C. J. Keyser: Kemie. (Finsk Tidskr. pag. 56.)
- 1894 Sockerhalten i finska vitbetor 1873—1875. (Biet 15) Medarbetade i Helsingfors Dagblad.

Natriumkloridelektrolys med kvicksilverkatoder.

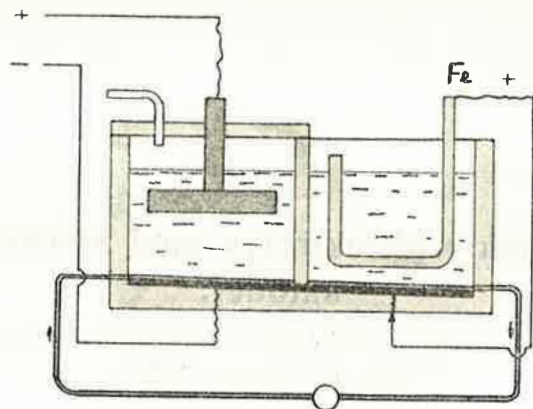
Föredrag av ing. R. Ö r n h j e l m vid Finska Kemistsamfundets möte den 12 nov. 1937.

Trots att frågan om natriumkloridelektrolys medelst kvicksilver tekniskt lösts endast några år senare än med diafragma-celler, blev det dock de senare, vilka kommo till användning vid kloralkali-industriens utbyggnad. Orsaken låg främst däri, att kvicksilvercellerna voro svårskötta och svårhanterliga i driften, samt att inga fullgoda cellkonstruktioner funnos att tillgå. Då de dessutom voro synnerligen dyra i anskaffningskostnader var det utan vidare klart att de i tekniskt hänseende bättre utvecklade diaframacellerna skulle komma till användning, trots att kvicksilvercellerna i teoretiskt hänseende erbjödo den elegantaste lösningen av problemet. Detta främst genom att svårigheterna med diafragmat, indunstningen av luten för avskiljande av det lösta koksaltet och dess tvättning från vidhäftande lut helt bortfölla, samt att en koncentrerad, från koksalt fullkomligt fri alkalilut utvanns.

Pioniärerna på området, amerikanen *Castner* och österrika-

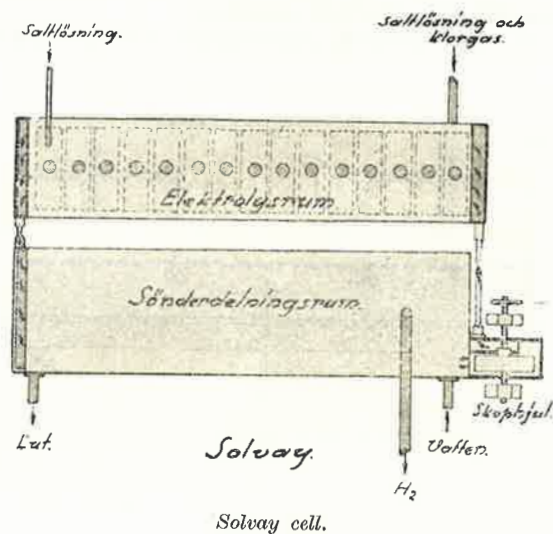


Castner cell.



Kellner cell.

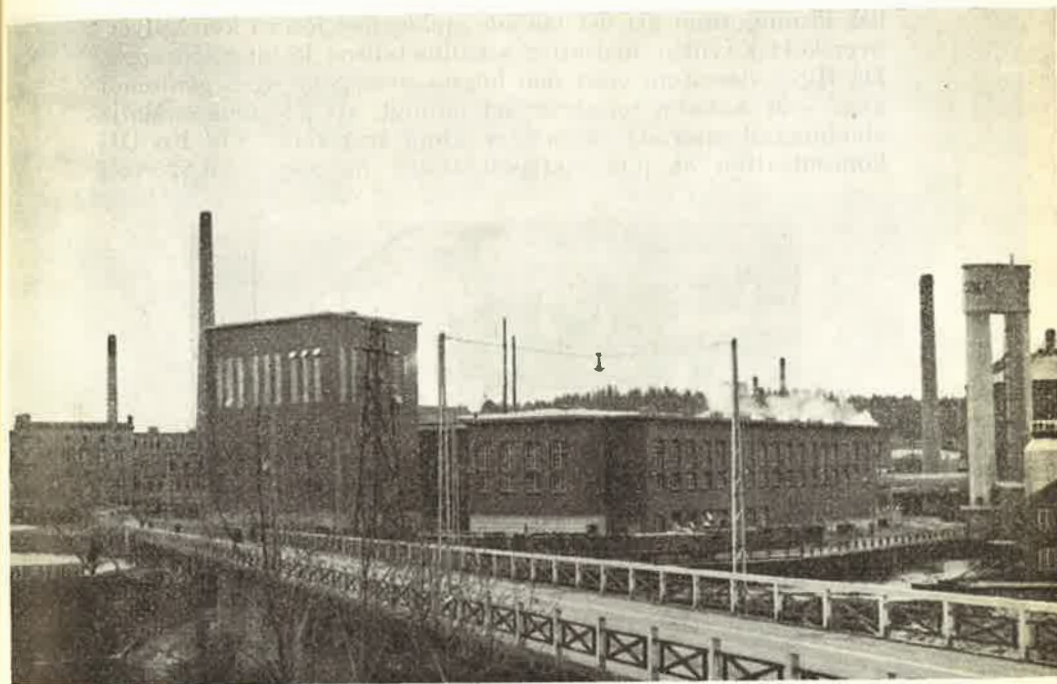
ren Kellner voro de, vilka först tekniskt löste problemet. Svårigheterna bestodo däri, att snabbt och effektivt sönderdela det bildade kvicksilveramalgamet, så att en kontinuerlig drift kunde genomföras. Castner löste saken sålunda, att sönderdelningen skedde medelst elektrolys och kvicksilvret endast tjänade som en mellanledare och var ej direkte anslutet till elektrolysströmmen, då däremot Kellner sönderdelade amalgamet genom att utbilda sönderdelningsrummet i cellen till ett galvaniskt lösningselement, Na-amalgam /NaOH/Fe, varvid natriumet bildade lösningselektroden. Medan Castner åstad-



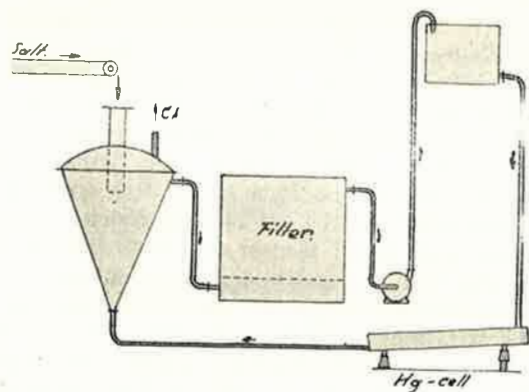
Solvay cell.

kom kvicksilvercirkulationen medelst en vaggning av cellen, använde sig Kellner av det sneda planet i det att cellens botten gjordes med lutning emot sönderdelningsrummet och kvicksilvret därifrån medelst ett pumporgan åter tillfördes elektrolysdelen. Dessa celler vidlåde dock stora svårigheter vid drift. Det var på basen av Kellner-cellen, som firman Solvay utbildade sin cell, vilken i denna form sedan fick spridning inom industrin. Skillnaden bestod i att elektrolysdelen, som i lutrumsrummet utbildades som långa rännor, å vilkas botten kvicksilvret rinner, avskilda från varandra och med en mot den önskade kvicksilvercirkulationshastigheten inställbar lutning. Rännorna voro ställda parallellt bredvid varandra och tillfördes kvicksilvret kontinuerligt elektrolysdelen genom ett skopphjul. Med Solvay-cellen som förebild ha sedan flera nykonstruktioner gjorts. Sönderdelningen av amalgamet skedde även enklare i det att elektroderna nedsänktes i amalgamet och där bildade lokalelement.

Vid alkalikloridelektrolys spela vattnets joner en avgörande roll, i det att vätejonen urladdas vid avsevärt lägre spänning än alkalimetallen och är detta även orsaken till att man vid



Exteriör av Kymmene klorfabrik.



Saltmätning.

elektrolys med järnkatorer ej i vattenlösning kan avskilja denna utan i stället avskiljer väte medan alkalilut stannar i lösningen. Att detta kan ske med kvicksilverkatod beror främst på vätegassens stora överspänning mot kvicksilver i neutral eller alkalisk lösning, samt att det bildade amalgamet löses i kvicksilveröverskottet, vilket nedsätter alkalimetallens lösningsspänning. Då Hg-et dessutom visar den högsta överspänningen gentemot väte som katodmaterial, är det möjligt, att i lösning avskilja alkalimetall utan att vätegassutveckling äger rum. Vid 1-n OH koncentration är jämviktspotentialen för väte -0.82 volt

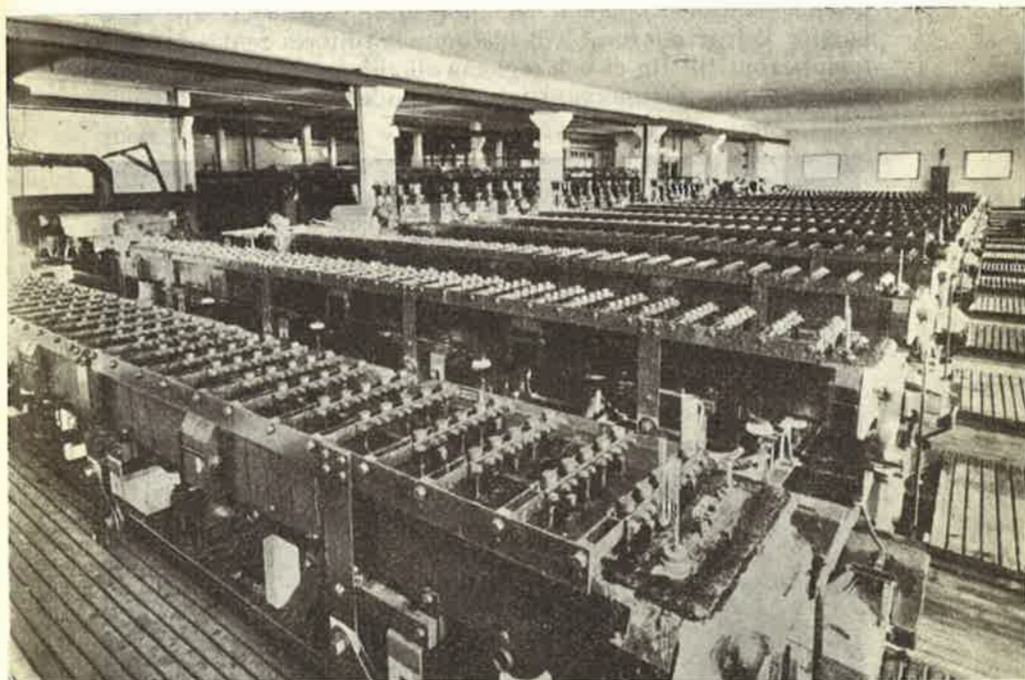


Hg-celler, 6000 amp. Främre delen med Hg-pumparna.

och överspänningen vid Hg-katod -0.78 volt och blir således urladdningsspänningen för vätet -1.60 volt, vilken dock vid större strömtäthet stiger till ca 2.00 volt. Lösningstrycket hos Na-amalgamet är ju proportionellt emot koncentrationen och kan beräknas enligt Nerst formel för beräkning av elektrod-

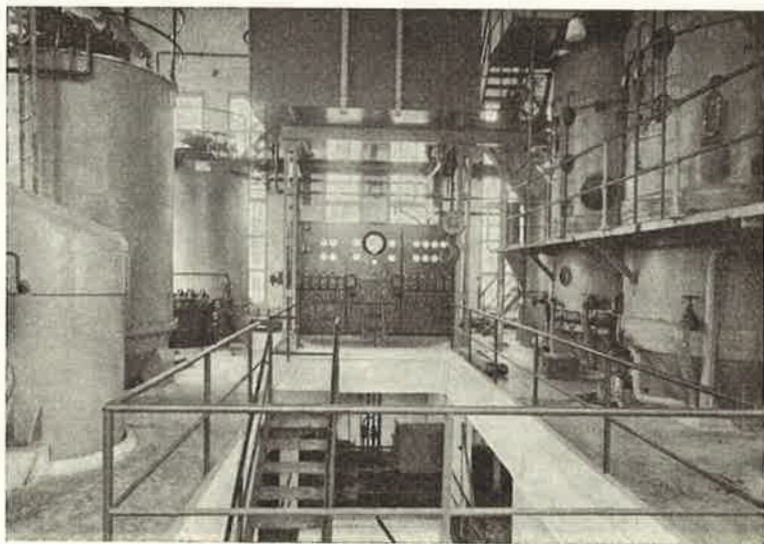
potentialerna $E = \frac{R'T}{F} \cdot \ln K \frac{C_{Na}}{C_{Na+}}$ varvid C_{Na+} är jonkoncentrationen i vätskelösningen och C_{Na} konc. i amalgamet. Försök hava dock visat, att spänningsökningen är högre än vad Nerst anger. Detta är även i överensstämmelse med *Richards & Connant*, enligt vilka natrium-amalgamelektroden följer gaslagen för låga Na-koncentrationer, vilka icke överstiga 0.02 till 0.03 % Na. Dessutom har vid försöken konstaterats att först vid en Na-halt av 0.039 % knappast synliga vätegasblåsor uppträda på katoden. Största faran vid kvicksilverceller är den, att kvicksilvercirkulationen på något ställe å cellen hämmas och att därstädes amalgamhalten stiger så högt, att sönderdelning och vätegasutveckling inträder.

Då den från kvicksilvercellerna kommande, genom elektrolysen utarmade saltlösningen skall mättas, bereder detta svårig-



Hg-celler. 6000 amp. Bakre delen.

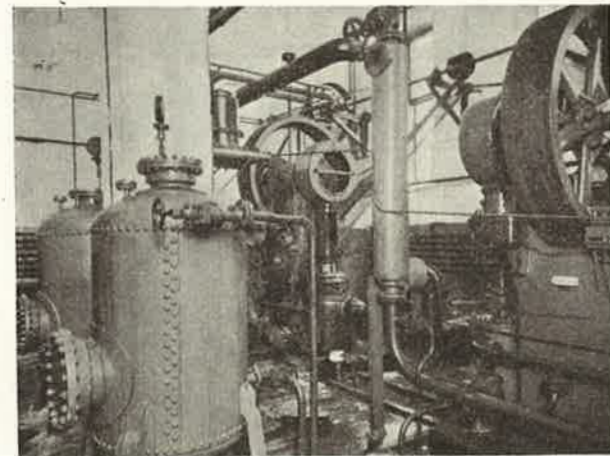
heter emedan lösningen innehåller löst klorgas, vilken ej tillåter att det tillförda koksaltet renas på samma enkla sätt som vid diafragma-celler, d. v. s. med soda och lut, utan måste antingen rent salt komma till användning eller klore avlägsnas. Detta emedan föroreningarna, vanligen calcium-magnesium och järnsalter, med kvicksilvret under elektrolysen bilda svår-lösliga amalgamer, vilka medföra svårigheter vid driften. På denna grund använda sig även flera fabriker av renat koksalt, s. k. vacuumsalt, trots av att detta är betydligt dyrare. Cellernas arbete är direkte beroende av det tillförda saltets renhet. För att kvicksilvercellerna skola arbeta med ett gott utbyte erfordras ytterligare att strömbelastningen bör hållas hög och amalgamhalten låg, detta för att motarbeta alkalimetallens lösningsstendens. I de moderna kvicksilvercellerna äro elektroderna av grafit, vilka vanligen anordnats så, att en senare reglering av elektrodavståndet är möjligt, detta på grund av elektrodavnötningen och den därmed sammanhängande spänningsstegringen. Tidigare konstruktioner voro tvungna att använda platinasom anodmaterial då de från grafittelektroderna nedfallande kolpartiklarna verkade som lokalelement och åstadkommo sönderdelning av amalgamet i klorcellen. Genom att nu hålla en hög cirkulationshastighet på anolytlösningen ernås att denna bortför kolpartiklarna. Till lutrummet tillföres rent kondensat i motström till Hg-et och regleras alkalikoncentrationen genom den tillförda vattenkvantiteten. Sönderdelningen i lutcellen



Den nya industningsavdelningen. Förindustarna till höger.

påskyndas i hög grad genom anordningen av lokalelementen och utgöres dessa vanligen av grafit eller järnplattor. Då ju cellens hela funktion är beroende av dessa lokalelements konstruktion ävensom styrkan av den producerade luten, är denna av väsentlig betydelse och hålles därför vanligen hemlig. Av betydelse är, att vätgasen, vilken utvecklas å elementen, kan göra detta så lätt som möjligt. Beträffande lutens styrka finnes anläggningar, vilka arbeta med ända till 50 % koncentration, men vanligen får man nöja sig med ca 30 % för att garantera en normal drift. Lokalelementen måste tid efter annan uttagas ur cellen och genom lämplig behandling aktiviseraras. Samma gäller även klorcellen, vilken efter en viss tid måste urkopplas och grundligt rengöras. Dessa rengöringar betingas av det ingående Hg-ets amalgamhalt, vilket ej får överskrida ett visst belopp, då ju denna stegring i samma mån höjer den utgående amalgamhalten. Genom bestämningar av vätgas-halten i den från cellen avgående klore, kan klorcellens arbete övervakas och tidpunkten för rengöring fastställas. Dessa kontrollanalyser göras en gång per skifte på varje cell. Observeras bör, att det i klorcellen inkommande Hg-et ej får vara helt fritt från amalgam, då det i detta fall skulle angripas av klorgasen. Hg-ets cirkulationshastighet regleras vanligen så, att det lämnar klorcellen med 0,03—0,05 % och tillföres densamma med ca 0,002—0,008 % Na-halt.

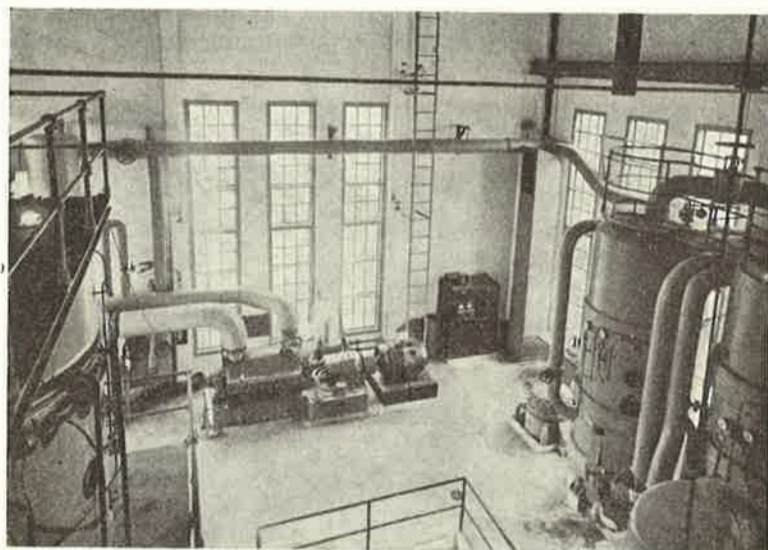
Beträffande Hg-et är det av utslagsgivande betydelse att förlusterna hållas så låga som möjligt. Dessa uppstå huvudsakligast genom spillförluster och äro cellerna så uppställda, att allt kvicksilver uppsamlas i härför byggda sammelpropar. De ge-



Klorcompression.

nom luten och vätgasen medförda kvantiteterna äro obetydliga, då ju kvicksilvret är täckt av vätska och dess ångtryck är synnerligen lågt. För betjäningens säkerhet är en god ventilation av lokaliteterna nödvändig.

Klorfabriken som uppfördes år 1926 å Kuusankoski holme omfattade förutom elektrolys och blekvätskeframställning även en indunstnings- och smältavdelning för framställning av högprocentig solid kaustiksoda för vilken avsättning fanns inom landet. Denna anläggning igångkördes sommaren 1927 och hade en max. produktionskapacitet av 1000 ton kaustiksoda och 900 ton klor. I samband med Kymmenekoncernens ökade produktion av blekt cellulosa och därmed sammanhängande ökade behov av klor har klorfabriken under åren 1927—1937 förstorats så att fabriken från och med nästa år kommer att hava en produktion av 4,500 ton alkali och 4,000 ton klor. Byggnadsvolymen har i samband härmed ökat från 13,700 m³ till 41,200 m³. Utbyggnaden av elektrolysen har skett dels med diafragma dels med kvicksilveceller. Samtidigt har även lutindunstningsavdelningen moderniserats. Denna är i och för sig intressant i det att den arbetar med värmepump d. v. s. det vid indunstningsprocessen från luten i ångform utdrivna vattnet komprimeras medelst en elektriskt driven turbokompressor till det för vattnets utdrivande erforderliga koktrycket och temperaturen varigenom avångan kan användas till kokånga. Härigenom bortfaller användningen av friskånga från

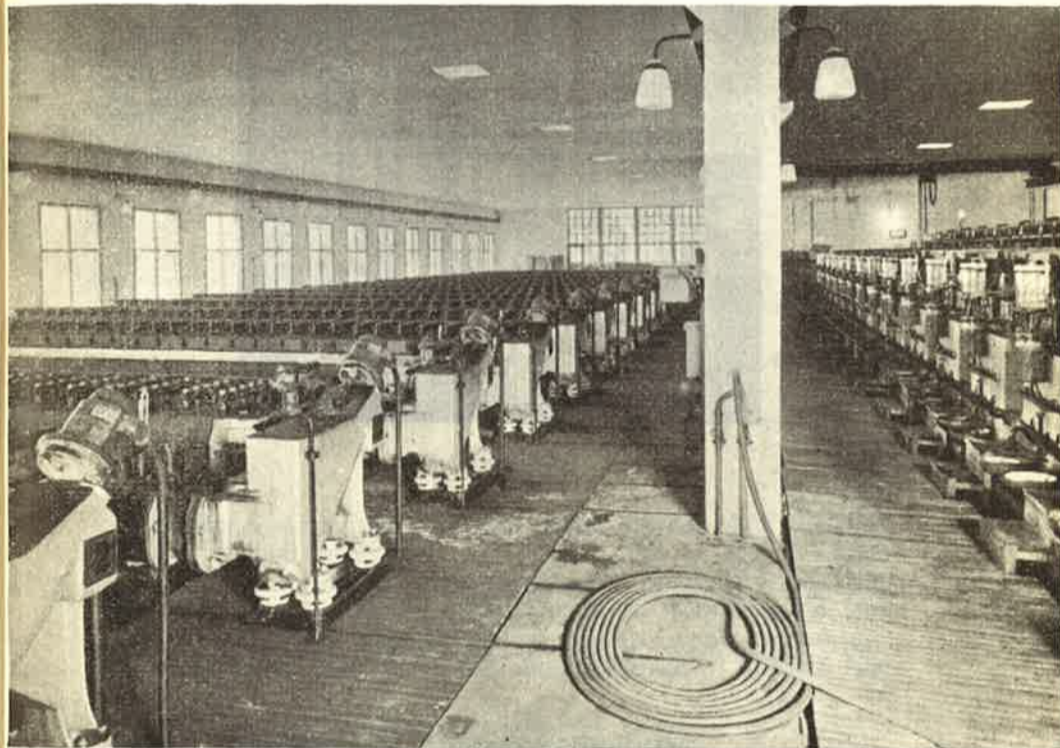


Termokompressorn.

pannhuset så gott som fullständigt för förkoncentreringen av den från diaframacellerna kommande luten.

En klorkondensationsavdelning har även uppförts för att klorfabriken skall kunna framställa de för gasblekningen erforderliga kvantiteterna flytande klor. Kaustiksoda smältningen har utbyggs så att hela alkaliproduktionen kan förarbetas till smält vara och omfattar trenne smältugnar med tillhörande smältgrytor, förvärmare och gasgeneratorer. Klorfabrikens totala kraftbehov stiger för närvarande till något över 2,000 kw och koksaltförbrukningen till ca. 20,000 kg per dygn.

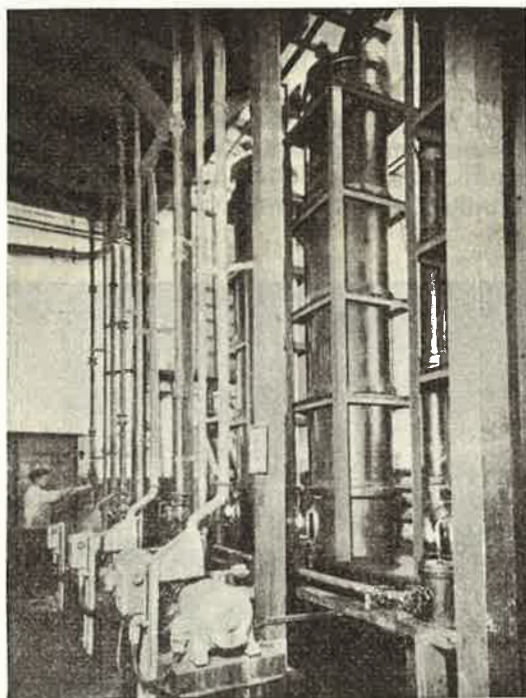
Till slut för de några driftsdata i drift varande kvicksilvercellerna vilka kunna vara av intresse. Cellerna arbeta med en spänning av 4.2—4.7 volt och leverera en gas med 98 % Cl², vilket är av största betydelse vid kondensering av gasen för ernående av minsta möjliga restgasmängd. Luten från cellerna håller i medeltal 500 g. NaOH per liter, motsvarande 36—37 % och är fullständigt fri från klorid. Strömutflytet håller sig mel-



Översikt av cell-avdelningen. Hg-cellerna till vänster och diafragma-cellerna till höger.

lan 92—94 %, vilket är avsevärt högre än vad som i medeltal ernås med diafragma-celler.

Genom att numera lyckade cellkonstruktioner finnas att tillgå, har kvicksilvercellen allt mera kommit till användning vid nybyggnader i de nordiska länderna, där merförbrukningen i kraft på grund av den högre elektrolysspänningen i förhållande till diaframaceller ej spelaten avgörande roll, då billig hydraulisk energi stått till förfogande.



Klorgastorn.

Försök att finna katalysatorer för addition av ammoniak till dubbelbindningen i omättade karbonsyror.

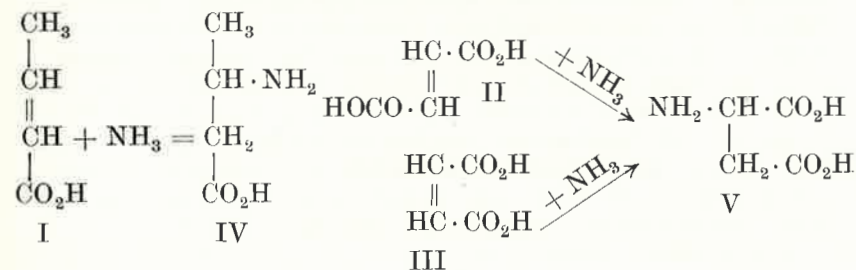
Förberedande meddelande

av

Terje Enkvist.

Inlämnat 27 november 1937.

Det är sedan länge bekant, att ammoniak i värme adderas till dubbelbindningen i omättade karbonsyror, t. ex. krotonsyra¹⁾ (I), fumarsyra²⁾ (II) och maleinsyra³⁾ (III). Reaktionen leder till bildning av aminosyror, t. ex. β -aminosmörtsyra (IV) resp. asparaginsyra (V) eller kondensationsprodukter av dessa syror³⁾.



Reaktionen är av stort intresse därför att den utgör det avgörande stadiet vid synteser av en viktig typ av äggviteartade substanser ur kvävefritt utgångsmaterial. Speciellt är reaktionen: fumarsyra + NH₃ → asparaginsyra, av betydelse som biokemisk reaktion, låt vara att asparaginsyra i levande organismer kan uppkomma även på annat sätt (*Virtanen o. Laine*⁴⁾) För

¹⁾ Engel, Bulletin. Soc. Chimique 50 (1888) 102.

²⁾ » , Comptes rendus Acad. Sciences 104 (1887), 1805.

³⁾ Stadnikow, Chem. Zentralblatt 1909, 1988.

⁴⁾ Suomen Kemistilehti (Acta Chemica Fennica) 9 (1936) B 5, 12.

överföring av fumarsyra i asparaginsyra förekommer i naturen ett särskilt enzym, aspartas⁵). Frånsett denna av naturen alstrade katalysator synas inga andra katalysatorer för addition av ammoniak till etylendubbelbindningar vara kända. Det har därför förefallit mig vara skäl att undersöka möjligheterna att finna katalysatorer för nämnda slag av reaktioner.

Till första studieobjekt har utvalts additionen av ammoniak till maleinsyra och till fumarsyra. Vid försöken har i främsta rummet använts en metodik analog med den som tillämpats av *Virtanen* o. *Tarnanen* vid försök med aspartas. Förfarandet sådant det använts vid nu föreliggande arbete kan sammanfattas på följande sätt: 1.00 cm³ av en med fosfatpuffer försatt vattenlösning av fumarsurt resp. maleinsurt natrium av koncentrationen 1 mol per liter förenas med 1.00 cm³ n ammoniumkloridlösning och försättes med vägd eller uppmätt tillsats av de substanser, vilkas katalytiska effekt skall prövas. Blandningens väteionkoncentration hålles av puffersubstansen inställd på svagt alkalisk reaktion. Blandningen uppvärms i tillsmält rör ett bestämt antal timmar till bestämd temperatur varvid ammoniak bindes till organisk substans. Efter försöket bestäms den återstående halten av ammoniak som kan frigöras med kalciumhydroxid enligt *van Slyke*⁶); den ursprungliga ammoniakkoncentrationen före försöket kontrolleras i ett särskilt blindprov ävenledes enligt *van Slyke*. Skillnaden utgör ett värde för den under uppvärmningen till icke flyktig form bundna ammoniak. Genom särskilda blindprov fastställs den ammoniakmängd, som under försöket även i frånvaro av katalysator skulle bindas vid dubbelbindningen ävensom den ammoniakmängd, som i frånvaro av malein- och fumarsyra skulle bindas vid den särskilt tillsatta substansen (katalysatorn). Genom att fråndraga de vid blindproven bundna ammoniakmängderna från den genom huvudförsöket fastställda totalmängden bunden ammoniak fås ett värde, som nedan använts som ett mått på den särskilt tillsatta substansens katalytiska effekt.

Vid de första försöken med fumarsyra användes en annan metod, baserad på användning av överskott ammoniak och bestämning av fumarsyrekoncentrationen före och efter försöket genom titrering med permanganat. Denna metodik visade sig dock giva jämförelsevis illa reproducerbara värden varjämte den ej kunde användas i närvaro av permanganatförbrukande tillsatser. Den övergavs därför snart till förmån för det ovan angivna förfarandet som grundar sig på bestämning av ammoniak.

⁵) *Quastel and Woolf*, Biochemic. Journ. 20 (1926) 545; *Virtanen u. Tarnanen*, Naturwissensch. 19 (1931) 1931; Biochem. Ztschr. 250 (1932) 193.

⁶) *Abderhaldens Handbuch d. biol. Arbeitsmethoden* Abt. I. Teil 7 s. 58 (1923).

Försöksresultaten utvisa tydligt, att ett flertal substanser hava positiv effekt, d. v. s. väsentligt öka reaktionshastigheten för bindningen av ammoniak. Det hittills hopbragta materialet, som till stor del har karaktären av orienterande försök, innehåller ännu icke strikta bevis för att den positiva effekten vore av rent katalytisk natur, i synnerhet så länge reaktionsprodukterna i närvaro och i frånvaro av katalysator icke noggrannt jämförts och den reaktionshastigheten befördande substansens öden under reaktionen icke närmare utretts. Trots detta hava de erhållna resultaten synt mig vara av så stort intresse, att jag ansett mig kunna avge detta förberedande meddelande.

Försök med fumarsyra.

A. Försök med överskott ammoniak och bestämning av fumarsyra med permanganat.

Vid samtliga dessa försök uppvärmdes 50.0 mg fumarsyra (preparat *Kahlbaum* für wissenschaftliche Zwecke) med 1 cm³ koncentrerad ammoniaklösning jämte särskilda tillsatser i tillsmälta glasrör av ca 10 mm inre diameter 2 timmar till 129°. Uppvärmningen skedde genom att ställa in rören i ett färdigt uppvärmt vattentorkskåp, där vattenfyllningen ersatts med en toluol-xyloblandning eller en blandning av etylenbromid och etylenklorid. Temperaturen mättes inne i skåpet. Efter försöken spolades rören innehåll ned i ett dekanterglas innehållande 50 cm³ utspädd svavelsyra (1 : 10), varefter titrerades vid 45—55° med n/10 kaliumpermanganatlösning. Genom ett särskilt försök konstaterades, att asparaginsyra under samma reaktionsbetingelser icke förbrukar nämnvärda mängder permanganat.

Blindprov: 50.0 mg fumarsyra förbrukade i svavelsur lösning vid ca 50° 41.8 ccm³ n/10 KMnO₄-lösning. Teoretiska värdet enligt *Lange* o. *Kline*⁷) vore 43.1 ccm.

Försöksresultaten angivas i tabell 1, där liksom i övriga tabeller i detta arbete, försök som utförts samtidigt betecknats med samma siffra (t. ex. 2 a, 2 b, 2 c etc.)

Tabell 1.

Försök nr	Rörets längd	Särskilda tillsatser	Permanganatförbrukning i sur lösning efter försöket, cm ³ n/10 KMnO ₄ -lösning
1	—	—	24.4
2 a	—	—	24.1
2 b	—	0.02 cm ³ piperidin	22.8
2 c	—	ca 0.02 ccm ³ n/2 NaOH	25.7
3 a	—	—	25.2
3 b	—	20 mg CoSO ₄	24.2
3 c	—	0.1 cm ³ 3 % CuSO ₄ -lösning	25.1
3 d	—	5.0 mg Ni(NO ₃) ₂	24.0
3 e	—	5.0 mg HgCl ₂	21.1
a	—	—	21.6
4 b	—	5.0 mg [Co(NH ₃) ₄ CO ₃] ₂ SO ₄	22.6
4 c	—	121.0 mg CoSO ₄	23.9

⁷) *Journ. Americ. Chem. Soc.* 44. 2709 (1922).

Försök nr	Rörets längd	Särskilda tillsatser	Permanganatförbrukning i sur lösning efter försöket, cm ³ n/10 KMnO ₄ -lösning
4 d		120.0 mg HgCl ₂	3.4
4 e		5.0 mg »	15.8
5 a	18 cm	—	25.4
5 b	15 »	—	23.5
5 c	14 »	50.0 mg HgCl ₂	4.5
5 d	15 »	50.0 mg AgNO ₃	14.1
5 e	17 »	50.0 mg CdCl ₂	22.0
5 f	18 »	50.0 mg KHCO ₃	26.5
6 a	14 »	—	28.0
6 b	10 »	25.0 mg HgCl ₂	11.8
6 c	15 »	25.0 mg HgO (gul)	12.5
6 d	11 »	25.0 mg HgSO ₄	12.9
7 a	17 »	25.0 mg HgCl ₂	12.1
7 b	17 »	25.0 mg HgCl ₂ + 0.08 cm ³ piperidinlös. i H ₂ O, 1:10	16.9
7 c	15 »	25.0 mg HgCl ₂ + 0.07 cm ³ dietylaminlös. i H ₂ O, 1:10	11.7
7 d	19 »	25.0 mg HgCl ₂ + 0.07 cm ³ pyridinlösning i H ₂ O, 1:10	12.8
7 e	17 »	25.0 mg HgCl ₂ + 7.0 mg cyanacetamid	14.2

För jämförelse utfördes ytterligare följande försök:

Nr 11. 50.0 mg fumarsyra uppvärmdes med 50 mg HgCl₂ och 1.0 cm³ n/2 NaOH-lösning på samma sätt som vid ovan angivna försök. KMnO₄-förbrukning efter försöket i sur lösning 40.0 cm³ n/10 lösning.

Ovan angivna försök tyda på att tillsats av *merkuriklorid* har en stark positiv effekt (jfr försöken 4 d, 5 c, 6 b och 7 a med blindproven 1, 2 a, 3 a, 4 a och 6 a samt med det i närvaro av HgCl₂ men i frånvaro av NH₃ anställda försöket 11). En liknande effekt åstadkommer tillsats av *merkurioxid* eller *merkursulfat* (försök 6 c och 6 d). En svagare, men dock tydlig effekt har tillsats av silverniträt (5 d). Övriga prövade substanser, nämligen kadmiumklorid, koboltsulfat, kopparsulfat, kaliumbikarbonat, piperidin och natriumhydroxid hade ingen med säkerhet påvisbar effekt. Kvicksilverkloridens positiva effekt kunde icke förhöjas genom ytterligare tillsats av piperidin, dietylamin, pyridin eller cyanacetamid (försöken 7 b—7 e).

B. Försök med ekvivalent mängd ammoniumklorid och bestämning av ammoniak enligt van Slyke.

Använda lösningar:

n fumaratlösning med puffer: 11.603 g fumarsyra (preparat Schering-Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke) (1/10 mol) försattes med 34.23 cm³ 5.843 n NaOH-lösning. Därefter utspäddes med 1/15 molar fosfatpufferlösning enligt Sörensen för pH 7.17 (3 volymsdelar KH₂PO₄-lösning på 7 volymsdelar Na₂HPO₄-lösning) till 100 cm³.

n ammoniumkloridlösning, svagt alkalisk: 13.373 g ammoniumklorid (»Kahlbaum» pro analysi) löstes i utkokat vatten, försattes med 0.43 cm³ 5.843 n NaOH-lösning och utspäddes till 250 cm³.

Väteionkoncentrationen bestämdes för en blandning av lika volymsdelar av de tvenne ovan beskrivna lösningarna potentiometriskt enligt kinhydronmetoden med standard-acetat som jämförelselösning: 192 MV vid 22°. pH = 7.91.

Vid försöken förenades 1.00 cm³ av fumaratlösningen med 1.00 cm³ av ammoniumkloridlösningen. Efter tillsats av de substanser, vilkas katalytiska effekt skulle prövas, uppvärmdes blandningen i tillsmälta glasrör av ca 13 mm inre diameter en bestämd tid till bestämd temperatur i torkskåp såsom ovan beskrivits under rubrik A. Efter försöken fingo rören svalna i luft, varefter de öppnades och innehållet försattes med ca 1 cm³ koncentrerad saltsyra. Den saltsura lösningen spolades över i en ca 300 cm³ vakuum-kolv och försattes med 20 cm³ alkohol. Ammoniaken frigjordes därefter med kalkmjölk och drevs enligt van Slyke vid ca 50° och 20 mm:s tryck över i förlag innehållande n/10 saltsyra (vanligen 15 cm³). Vid återtitreringen användes 10 cm³ byretter, n/10 NaOH-lösning och som indikator alizarinsulfonsurt natrium.

Jämte huvudförsöken utfördes särskilda blindprov, vid vilka ammoniakhalten bestämdes enligt van Slyke för en icke uppvärmd blandning av 1.00 cm³ fumaratlösning och 1.00 cm ammoniumkloridlösning, både utan särskilda tillsatser och med tillsats av samma substanser, vars katalytiska effekt prövats vid huvudförsöken. Försöksresultaten angivas i tabell 2.

Tabell 2.

Försök nr	Särskilda tillsatser	Uppvärmn. tid, timmar	Temperatur	Ammoniak, bestämd enligt van Slyke, cm ³ n/10 lösning
1	—	—		9.72
2	—	—		9.75
3 a	0.24 cm ³ 5.84 n NaOH-lösning ..	4 1/2	129°	9.88
3 b	35 mg HgCl ₂	—		9.30
3 c	» » »	—		9.25
3 d	» » »	—		9.43
3 e	25 » »	4 1/2	129°	7.92
3 f	» » »	4 1/2	129°	7.65
4 a	35 » » +0.02 cm ³ CH ₂ O-lösn. 37 %	—		9.46
4 b	» » » +0.02 cm ³ CH ₂ O-lösn. 37 %	4	129°	7.35
5 a	» » » 35 mg salicylsyra ..	—		9.37
5 b	» » » » » » ..	4	129°	7.60
5 c	» » » 0.02 cm ³ fenylhydrizin	—		9.45
5 d	» » » 0.02 cm ³ fenylhydrizin	4	129°	8.52
6 a	» » » 35 mg antipyrin ..	—		9.45
6 b	» » » » » » ..	4	131°	8.00
6 c	» » » 0.02 cm ³ anilin ...	—		9.40
6 d	» » » » » » ...	4	131°	8.80
6 e	» » » 35 mg hydrokinon	4	131°	8.22
7 a	» » » » » hexametylen-tetramin ..	—		11.33
7 b	» » » » » » ..	4	131°	13.60
7 c	35 mg hexametylen-tetramin ..	—		13.20
7 d	» » » »	4	131°	13.66
8	» » FeCl ₃	4	131°	9.35
9 a	» » AgNO ₃	4	131°	7.92
9 b	» » AlCl ₃	—		10.10
9 c	» » »	4	131°	8.90
10 a	» » »	4	131°	8.77
10 b	» » »	4	131°	8.82

De i tabell 2 anförda resultaten synas bekräfta, att *merkuriklorid* och *silverniträt* hava positiv effekt. Värdena för aluminiumklorid kunde möjligen anses tyda på svag positiv effekt, vilken kunde stå i samband med att fumarsyran vid försöket utfälles som voluminöst aluminiumsalt. Järnklorid, natriumhydroxid och hexametylentetramin synas vara utan verkan. Ej heller förhöjes verkan av merkuriklorid genom tillsats av formaldehyd, hexametylentetramin, salicylsyra, fenyhydrazin, anilin, antipyrin eller hydrokinon. Tabellens höga talvärden för hexametylentetramin vittna om att denna substans under försöksbetingelserna avspjälker ammoniak. En undersökning av reaktionsprodukterna vid reaktion av fumarsyra med ammoniak i närvaro av merkuriklorid har påbörjats.

Försök med maleinsyra.

Använda lösningar:

n-maleinatlösning med puffer: sammansättningen fullkomligt analog med sammansättningen hos motsvarande fumaratlösning. Maleinsyrepreparat: Schering-Kahlbaum reinst für wissenschaftliche Zwecke.

n-ammoniumkloridlösning, svagt alkalisk: Tillblandades på samma sätt som den vid försöken med fumarsyra använda ammoniumkloridlösningen.

Till en början utfördes försöken med maleinsyra enligt fullkomligt samma princip och under användning av samma ammoniumkloridlösning som de i tabell 2 angivna försöken med fumarsyra. Resultaten angivas nedan i tabell 3.

Tabell 3.

Försök nr	Särskilda tillsatser	Uppvärmningstid, timmar	Temperatur	Ammoniak, bestämd enligt van Slyke, cm ³ n/10 lösning
1 a	—	1 ² / ₃	130°	7.35
1 b	35 mg HgCl ₂	»	»	7.35
1 c	35 mg AgNO ₃	»	»	7.20
2 a	48.4 mg CuSO ₄ · 5 H ₂ O	1	129°	9.53
2 b	48.4 » CoSO ₄	»	»	9.33
2 c	0.02 cm ³ dietylaminlösning i H ₂ O, 1 : 10	»	»	9.93
2 d	» » monoetanolinlösning i H ₂ O, 1 : 10	»	»	8.90
2 e	—	»	»	9.36
2 f	—	»	»	9.13
3 a	—	»	»	9.48
3 b	0.02 cm ³ monoetanolinlösning i H ₂ O, 1 : 10	»	»	9.04
3 c	» » trietanolinlösning i H ₂ O, 1 : 10	»	»	8.70
3 d	35 mg AlCl ₃	»	»	9.50

Utom de ovan anförda försöken utfördes ett antal försök med hexametylentetramin. Dessa försök gävo icke reproducerbara värden, uppenbarligen emellan hexametylentetramin under reaktionsbetingelserna avspjälker varierande mängder ammoniak.

De i tabell 4 anförda resultaten, jämförda med värdena i tabell 3, utvisa följande:

1) maleinsyra adderar ammoniak betydligt lättare än fumarsyra;

2) koppar- och koboltsulfat, samt aluminiumklorid och dietylamin äro overksamma liksom vid försöken med fumarsyra;

3) försöken med mono- och trietylamin utvisa en antydning till positiv effekt. Denna effekt har emellertid ej bekräftats vid senare försök med högre koncentrationer trietanolin, (nedan tabell 4);

4) kvicksilverklorid och silverniträt, som visade sig medföra tydlig positiv effekt vid försöken med fumarsyra, synas vara overksamma vid försök med maleinsyra. Denna slutsats bygger emellertid tillsvidare på resultatet av ett enda blindprov (1 a i tabell 3), varför den anges med en viss reservation.

Resultaten av de fortsatta försöken med maleinsyra angivas i tabell 4. Dessa försök utfördes i övrigt såsom de i tabell 3 angivna, men kompletterades med ett fullständigare system av blindprov.

Därvid bestämdes ammoniakmängden enligt van Slyke för följande lösningar:

I. En icke uppvärmd blandning av 1.00 cm³ vardera av de använda lösningarna maleinat och ammoniumklorid (blindprov utan uppvärmning, utan katalysator).

II. Samma blandning som ovan angivits under I sedan den uppvärmts på samma sätt som vid huvudförsöket, dock utan särskilda tillsatser (katalysatorer) (blindprov med uppvärmning, utan katalysator).

III. Den lösning som resulterat vid själva huvudförsöket sedan ovan under I och II nämnda blandning uppvärmts tillsammans med särskilt tillsatta substanser, vilkas katalytiska effekt det gällde att pröva. (huvudförsök).

IV. En på samma sätt som vid huvudförsöket uppvärmd blandning av 1.00 cm³ av ammoniumkloridlösningen och 1.00 cm³ 1/15 molar fosfat-pufferlösning enligt Sörensen (3 : 7, pH 7.17) jämte samma särskilda tillsats (katalysator) som vid huvudförsöket. (blindprov med katalysator utan maleinsyra under uppvärmning).

Med ledning av de vid bestämningarna I—IV erhållna värdena cm³ n/10 lösning ammoniak, beräknades för varje tillsatt substans (katalysator) följande värden:

a = totalmängd vid huvudförsöket i närvaro av katalysator bunden ammoniak = värdet för I med avdrag av värdet för III.

b = i frånvaro av katalysator vid maleinsyran bunden ammoniak = värdet för I med avdrag av värdet för II.

c = Vid den särskilt tillsatta substansen (katalysatorn) vid uppvärmningen bunden ammoniak = värdet för I med avdrag av värdet för IV.

d = den på grund av den särskilt tillsatta substansens (katalysatorns) inverkan bundna extra mängden ammoniak, nedan benämnd *skatalytisk effekt, netto* = a—b—c.

Tabell 4.

Försök nr	Särskild tillsats (katalysator)	Uppvärmnings-tid, timmar	Temperatur	Ammoniakmängd, cm ³ n/10 lösning										
				Funnen (titreringsresultat)				Beräknad ur titreringsresultaten						
				Blindprov utan katalysator		Med katalysator		Huvudförsök	Blindprov utan maleinsyra under uppvärmning	Totalmängd bunden vid huvudförsöket	Bunden vid maleinsyra i frånvaro av katalysator	Bunden vid maleinsyra vid uppvärmningen	Bunden vid katalysator	Katalytisk effekt netto
				Utan uppvärmning	Under uppvärmning	I	II							
1a	—	—	—	10.17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1b	—	—	—	10.26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1c	—	—	—	10.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2a	—	1	129°	—	9.35	—	—	—	—	—	—	—	—	
2b	—	»	»	—	9.35	—	—	—	—	—	0.82	—	—	
2c o. 2d	0.02 cm ³ trietanolamin, utspädd	»	»	—	—	9.28	9.62	0.89	»	0.55	—	—0.5	—	
2e o. 2f	0.02 » aceton	»	»	—	—	8.78	9.92	1.39	»	0.25	—	+0.3	—	
2g	0.02 » 5.8 n NaOH-lösn.	»	»	—	—	9.14	—	1.03	»	—	—	+0.2	—	
4a o. 4b	0.02 » mesityloxid	»	»	—	—	9.22	9.48	0.95	»	0.69	—	—0.6	—	
4a o. 4b	0.10 cm ³ CH ₂ O-lösning 37%	»	»	—	—	8.68	3.15	medel-tal	—	—	—	—	—	
4c o. 4d	» » » » »	»	»	—	—	9.00	8.84	4.43	3.79	6.38	»	1.33	+4.2	
4e o. 4f	0.10 cm ³ benzaldehyd	»	»	—	—	8.97	9.70	1.20	»	0.47	—	—0.1	—	

5a	0.10 cm ³ CH ₂ O-lösning 37%	3	114°	—	—	3.53	—	6.64	1.6 ³⁾	1.64 ⁴⁾	(+3.4)	—	—
5b o. 5c	0.10 cm ³ CH ₂ O-lösn. + 0.05 cm ³ piperidin	»	»	—	—	5.59	8.53	4.58	»	1.64	+1.3	—	—
5d o. 5e	0.10 cm ³ salicylaldehyd	»	»	—	—	8.08	10.08	2.09	»	0.09	+0.4	—	—
5f o. 5g	200 mg kloralhydrat	»	»	—	—	9.50	10.21	0.67	»	—	—0.9	—	—
5h o. 5i	100 » d-glykos	»	»	—	—	3.90	9.28	6.27	»	0.89	+3.8	—	—
6a	—	4	113°	—	8.03	—	—	—	2.14	—	—	—	—
6b o. 6c	100 mg d-glykos	»	»	—	—	5.12	9.13	medel-tal	—	—	—	—	—
6d o. 6e	» » » »	»	»	—	—	5.80	5.46	9.40	9.27	4.71	»	0.90	+1.7
6f o. 6g	100 mg d-fruktos	»	»	—	—	4.73	9.36	5.44	»	0.81	+2.5	—	—
7h o. 7i	100 mg sackaros	»	»	—	—	7.37	9.84	2.80	»	0.33	+0.3	—	—
8a	—	8	100° ⁵⁾	—	8.65	—	—	—	—	—	—	—	—
8b	—	»	»	—	8.81	—	—	—	—	—	—	—	—
9a	—	»	»	—	8.47	8.63	—	—	1.54	—	—	—	—
9b	—	»	»	—	8.61	—	—	—	—	—	—	—	—
8c o. 8d	50 mg d-glykos	»	»	—	—	7.17	9.49	3.00	»	0.68	+0.8	—	—
8e o. 8f	50 mg maltos	»	»	—	—	7.97	10.02	2.20	»	0.15	+0.5	—	—
8g o. 8h	50 mg glycerinaldehyd	»	»	—	—	5.30	8.40	4.87	»	1.77	+3.1	—	—
8i o. 8j	50 mg tannin	»	»	—	—	8.54	9.79	1.63	»	0.38	—0.3	—	—
8k o. 8l	50 mg amygdalin	»	»	—	—	8.79	9.96	1.38	»	0.21	—0.4	—	—
9c o. 9d	50 mg helicin	»	»	—	—	9.61	10.12	0.56	»	0.05	—1.0	—	—
9e	50 mg salicin	»	»	—	—	8.43	—	1.74	»	—	—	—	—
9f o. 9g	50 mg xylos	»	»	—	—	6.22	9.56	3.95	»	0.61	+1.80	—	—

- 1) Värden för en ny NH₄Cl-lösning, som användes vid samtliga följande försök.
- 2) Den betydande differensen mellan värdena 3.15 och 4.43 beror förmodligen på att additionsföreningar av ammoniak och formaldehyd avspjälka starkt växlande mängder ammoniak (jfr de ovan anförda erfarenheterna med hexametylentetramin).
- 3) Detta värde är ej direkt fastställt utan härlett ur värdet för b vid 4 timmars uppvärmning till 113° (försök 5 a): $\frac{3}{4} \times 2.14 = 1.6$.
- 4) Här har — måhända något oegentligt — använts det ur resultaten av försöken 4 b och 4 c beräknade värdet c = 1.64.
- 5) Försöken vid 100° utfördes med rören nedsänkta i kokande vatten (2 min. förvärmning i vattenånga).

De i tabell 4 angivna försöken utvisa tydligt, att förbrukningen av ammoniak vid uppvärmning av maleinsurt natrium med ammoniumklorid i svagt alkalisk lösning genom tillsats av vissa aldehydartade substanser ökas mera än vad som betingas av de till-satta substansernas egen ammoniakförbrukning.

En betydande positiv effekt ange försöken med formaldehydlösning, glycerinaldehyd, xylos, fruktos och glykos. Svagare positiv effekt förefaller maltos att besitta. På sin höjd en antydning om positiv effekt kan spåras hos salicylaldehyd, sackaros och aceton. Trietanolamin, benzaldehyd, mesityloxid, kloralhydrat och glykosiderna tannin, amygdalin, helicin och salicin synas vara överksamma eller rentav hava negativ effekt.

Alldeles förberedelsevis kan jag meddela, att liknande försök som med maleinsyra och fumarsyra även igångsatts med akrylsyra, undecylensyra och kanel-syra, varvid det experimentella arbetet utföres som specialarbete av studeranden, frk Sirkka Kallio. Glycerinaldehyd och glykos synas verka positivt även på reaktionen mellan kanelsyra och ammoniak.

Det är i ögonenfallande, att de effektivaste substanserna äro aldehyder eller oxiketoner. Man synes kunna spåra en viss parallellism mellan positiv effekt och reduktionsförmåga gentemot t. ex. Fehlings lösning: ju starkare reducerande substans, desto starkare positiv effekt. Ävenledes är det påfallande, att ett högt värde för d städse motsvaras av ett jämförelsevis högt värde för c: en starkt positivt verkande substans binder själv betydande mängder ammoniak. Man frågar sig: beror den positiva effekten av att en aldehydartad substans med ammoniak bildar en lös additionsförening som sedan adderas till maleinsyran?

Denna och många andra frågor finnas här att besvara. Undersökningen fortsattes och undertecknad ber de ärade kollegerna för en tid framåt överlämna åt honom det föreliggande arbetsområdet: inverkan av tillsatser av bestämda kemiska substanser på addition av ammoniak till omättade karbonsyror och deras derivat.

Helsingfors, Universitetets Kemiska Laboratorium.

Zusammenfassung in deutscher Sprache.

Versuche zur Auffindung von Katalysatoren für die Addition von Ammoniak an die doppelte Bindung in ungesättigten Carbonsäuren. Vorläufige Mitteilung.

Der Einfluss von Zusätzen bestimmter chemischer Verbindungen auf die Geschwindigkeit der Addition von Ammoniak an die doppelte Bindung in Maleinsäure und Fumarsäure wurde

studiert. Die Versuche, die teilweise nur orientierender Natur waren, ergaben, dass im Falle von Fumarsäure der Schwund von Ammoniak durch Zusatz von Mercurichlorid, Mercurioxyd oder Mercurisulfat sowie von Silbernitrat begünstigt wurde. Cadmiumchlorid, Kobaltsulfat, Kupfersulfat, Kaliumbicarbonat, Piperidin und Natriumhydroxyd hatten keine nachweisbare Wirkung. Bei Versuchen mit Maleinsäure wirkten begünstigend Formaldehydlösung, Glyzerinaldehyd, Xylose, Fructose und Glycose sowie — weniger — Maltose. Ohne grössere nachweisbare positive Wirkung waren Salicylaldehyd, Benzaldehyd, Mesityloxyd, Aceton, Chloralhydrat, Tannin, Amygdalin, Helicin und Salicin.

Durch besondere blinde Versuche waren festgestellt:

- 1) die Menge Ammoniak, die auch ohne Katalysator an die Maleinsäure gebunden wird;
- 2) die Menge Ammoniak, die an dem zu prüfenden Zusatz (Katalysator) selbst gebunden wird. Die so festgestellten Mengen wurden von den bei den Hauptversuchen bestimmten Totalmengen gebundenem Ammoniak abgezogen.

Entsprechende Versuche über Addition von Ammoniak an Undecylensäure, Zimtsäure und Acrylsäure sind begonnen. Die Arbeit wird fortgesetzt und der Verfasser bittet höflichst die Kollegen ihm das Arbeitsgebiet: Wirkung von Zusätzen bestimmter chemischer Verbindungen auf die Addition von Ammoniak an ungesättigte Carbonsäuren und ihren Derivaten, für einige Zeit zu überlassen.

Helsingfors, Chemisches Laboratorium der Universität.

Några kromsalters diffusion i vattenlösning.

Av

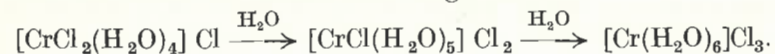
Lars W. Öholm.

Av kromföreningarna äro de trevärda de beständigaste. Metallen föreligger här i de flesta fall i en komplex radikal, i vattenlösning vanligen i form av en trevärd hexaquo-ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$, i vilken de sex vattenmolekylerna äro ganska fast bundna. Dessa salter och deras lösningar äro till färgen violetta. Uppträder en annan färg t. ex. grön, är komplexens sammansättning en annan. På grund av den trevärda kromens stora benägenhet för komplexbildning och då dess saltlösningar i många avseenden visa stor likhet med aluminiums, var det av visst intresse att bestämma deras diffusionsförhållanden, då aluminiumsaltlösningarnas redan tidigare undersökts¹⁾, och att söka utröna, i vilken mån dessa komplexer inverka på diffusibiliteten. För experimenten valdes kloriden, nitraten och sulfaten, vilka alla äro lätt lösliga i vatten. Salterna voro av *Riedel-deHaën's* fabrikat.

Kloriden bestod av saltet $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{Cl}_2] \text{Cl}$, $2\text{H}_2\text{O}$ och var tydligt utkristalliserad med isättika, vilken avlägsnades genom längre tids evakuering i vakuumexickator, tills ättiklukten försvann. Den gav upphov till en mörkgrön vattenlösning, vilken dock förändrades med tiden, så att den i utspädd lösning antog en allt mer blå och slutligen violett färgton. Den gröna och violetta kromkloridens omvandlingar i varandra och deras jämvikt i vattenlösningar hava undersökts av *Olie*²⁾. Han fann bl. a. att det tog en tid av 3—4 veckor vid 25° , innan en konstant sammansättning erhöles av utgångslösningen, 50 % grön klorid. Då hade 2/3 omvandlats i violett. I början gick omvandlingen snabbare än mot slutet. En utspädd 3 % grön kromkloridlösning övergick ganska snabbt, redan inom 18 dagar, fullständigt i violett form vid 25° . För mellanliggande koncentrationer tog det olika tider, innan jämvikt erhöles. Han observerade även att ledningsförmågan hos en nyss beredd

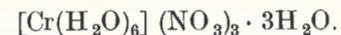
mättad lösning av den violetta formen sjunker med tiden, vilket beror på en delvis omvandling i grön. Det violetta saltets formel är $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

Synnerligen noggranna undersökningar över kromkloridens omvandling från grön i violett form hava utförts av *Bjerrum*³⁾. Han framhåller att denna sker enligt schemat



Vi hava här sålunda en typisk hydratisomeri. Den gröna formen α övergår först i en grågrön γ och denna slutligen i den mera stabila violetta β . Kloriden dissocieras sålunda först i två ioner, därefter i tre och slutligen i fyra. Därför växer ledningsförmågan och då den gröna lösningen övergår i violett, inträder även volymsförändring. *Bjerrum*⁴⁾ har visat, att om 1-mol. normal lösning av den gröna kloriden vid 25° omvandlas i violett, så ökas sp. vikten från 1,125 till 1,139. Den gröna är även mindre hydrolyserad än den violetta. Från en nyss tillredd kall kloridlösning utfälles enligt *Werner* endast 1/3 eller något mer av klormängden med silvernitraten, och från en nyss framställd γ -lösning fällde *Bjerrum* 2/3 av kloriden i kall salpetersur lösning.

Det vid försöken använda nitraten, enneahydraten, var violett, gav upphov till violetta lösningar och hade tydligen sammansättningen



Någon färgförändring hos lösningarna med tiden kunde ej iakttagas.

Sulfatkristallerna, vilka innehöllo 6 mol. vatten, hade en mörk grönskiftande färg. Den nyss tillredda lösningen reagerade ej med Ba-klorid el. Na-hydrofosfat, gav sålunda varken Cr- el. SO_4 -reaktion. Färgen var mörkgrön men antog med tiden, i synnerhet i utspädda lösningar, alltmer blå och violett skiftning. Saltet var tydligen av typen $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ och färgförändringen utvisade, att detsamma övergick i en form där blott två av de tre SO_4 -radikalerna voro maskerade. Det uppstod fällning med BaCl_2 , och hydrolysen kan fortskrida till ett tredje stadium, där två SO_4 -grupper dissocieras och utfällas av BaCl_2 . Det violetta saltet, som ej innehåller någon maskerad SO_4 -ion, har formen $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Kromsulfatlösningarna hava undersökts av en hel mängd experimentatorer som *Recoura*, *Colson*, *Kling*, *Gerlach* o. a., varvid även deras fys. kem. förhållanden beaktats. Därvid har

¹⁾ Denna tidskrift N:o 1. 1936.

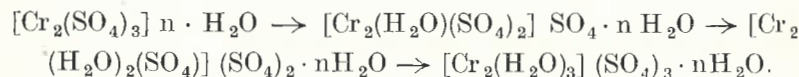
²⁾ Z. f. anorg. Chem. 51, 29. 1906.

³⁾ Z. f. phys. Chem. 59, 336, 581. 1907.

Z. f. phys. Chem. 73, 723. 1910.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 59, 584, 600. 1907.

framgått, att isomerin mellan grön, blå och violett form är analog med den hos kloriden, om ock omvandlingen sker långsammare. Schemat är följande:



Kling framhåller att det ej uppstår någon fällning med BaCl_2 under det första dygnet efter lösningens framställning, men därefter tillväxer den utfällda mängden först hastigare sedan långsammare med tiden. Enligt *Gerlach*⁵⁾ har den violetta lösningen större sp. vikt än den gröna. Detta hade redan tidigare påvisats av *Sprung*⁶⁾. Han fann nämligen att sp. vikten hos en 24 % kromsulfatlösning vid övergång från violett i grön form ändras från 1,1619 till 1,1486. Även viskositeten hos den violetta lösningen var större än hos den gröna.

Vad den elektrolytiska ledningsförmågan vidkommer har *Walden*⁷⁾ påvisat, att kromsulfatet leder något bättre än aluminiumsulfatet. Huruvida formen var grön el. violett framgår ej av undersökningen. *Kling* framhåller emellertid att vid övergång från grön i violett form såväl fryspunktssänkning som ledningsförmåga växte hastigt i början för att senare antaga värdet, att den under förändring varande gröna lösningen har större ledningsförmåga än den violetta. 1/30-n violett kromsulfatlösning hade vid 25° sp. ledningsförmågan 0.001489 och den gröna 0.001927.

De violetta kromsalterna äro normalt dissocierade föreningar, vilkas ioner äro Cr^{+++} och $3 \text{R}'$. De gröna åter äro komplexa, i vilka kromens och ifrågavarande anions normala reaktioner ej förekomma. Därtill äro de ofta hydrolytiskt spjälkta och hydrolysgraden och jämvikten mellan grön och violett form och den hastighet, med vilken denna nås, är beroende av yttre omständigheter som koncentration och temperatur och av anionen. Nitratet, vars NO_3' -ion ej är någon komplexbildare, övergår i grön form först vid hög temperatur och detta ytterst långsamt. Vid avkylning återtager lösningen omedelbart sin violetta färg. Hos kloriden sker motsvarande återgång från grön till violett mycket långsammare och sulfatets gröna form synes vara ganska stabil.

Anförda förhållanden utvisa, att åtminstone kromkloridens och -sulfatets vattenlösningar i allmänhet ej äro enhetliga, utan

⁵⁾ Z. f. analyt. Chem. 28, 494. 1889.

⁶⁾ Arch. phys. nat. 53, 120. 1875.

⁷⁾ Z. f. phys. Chemie 1, 541. 1887.

⁸⁾ Z. f. phys. Chemie 20, 40. 1896.

att i dem, beroende av konc. och temperatur samt av tiden efter deras framställning, föreligga molekyler och ioner av olika storlek och sammansättning. Det är därför tydligt att vid t. ex. diffusionsförsök, som taga en avsevärd tid i anspråk, lösningens sammansättning inom den diffunderande vätskepelaren kan vara rätt olikartad, och att gröna och violetta lösningar kunna giva upphov till olika diff. koefficienter. I vad mån detta kommer till synes, framgår av efterföljande undersökning.

Diffusionsbestämningarna.

Dessa utfördes enligt den av mig vid alla hithörande experiment använda metoden. Enär man, på grund av vad nyss framhållits, vid diffusionsförsök tydligen ej har någon enhetlig lösning inom den diffunderande vätskepelaren vid operation med kromklorid och -sulfat, åtminstone ej i fall diffusionen tager längre tid i anspråk, så utvaldes apparater med låga höjder för att i möjligaste mån förkorta diffusionstiden. Endast nitratlösningarna bli i avseende å sammansättning oberoende av tiden. Då försökstiden för kloridlösningarna utgjorde blott ett dygn och då lösningarna vid de första experimenten tillreddes omedelbart före påtappningen, så voro de mest koncentrerade vid tömningen av kärnen i det närmaste ännu rent gröna. På grund av sulfatets ringa diff. hastighet, måste tiden dock här utsträckas till 2 ½ dygn.

Lösningarna av dessa kromsalter är starkt färgade. Den optiska analysmetod⁹⁾, som jag i allmänhet använt för bestämning av salthalten i de skilda lagren, kunde därför ej här komma i fråga, utan gjordes denna viktsanalytiskt. Då såväl kromnitrat som -klorid genom glödning direkt kunna överföras i oxid, avdunstades de avtappade skikten av dessa lösningar i deglar på vattenbad direkt till torrhet, varpå saltmängden efter blästring bestämdes som Cr_2O_3 . Ur sulfatlösningarna utfälldes krom först som hydroxid med ammoniak och efter tvättning med ammoniumnitratthaltigt vatten och torkning överfördes även denna i kromtrioxid. Analyserna blevo sålunda rätt arbetsdryga i jämförelse med dem enligt de optiska metoderna och endast mera koncentrerade lösningar kunde ifrågakomma, för att ej analysresultaten skulle bli alltför osäkra. De som bottenlager i diffusionskärnen påfyllda lösningarnas koncentrationer lågo mellan 4- och 1 ekv. normala. Några försök utfördes dock även med 0.5-n.

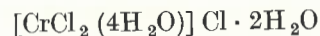
Mätningar gjordes dels med omedelbart före försöken framställda lösningar dels sedan dessa stått en längre tid, några veckor. Därunder hade färgen hos de gröna klorid- och sulfat-

⁹⁾ Denna tidskrift. Tidigare diff. undersökningar.

lösningarna mer el. mindre övergått i blå el. violett. De violetta nitratlösningarnas färg förblev oförändrad.

I efterföljande tabeller anföras resultaten av bestämningarna i huvudsak utförda av fil. mag. *Marita Wiklund*.

Kromkloriden.



Den 4-n kromkloridlösningen framställdes genom lösning av motsvarande saltmängd och av denna erhöles genom utspädning de övriga koncentrationerna, vilka alla till en början voro klart gröna. De voro avsevärt sura och diffusionsförsöken sattes omedelbart i gång. Vid avtappningen efter ett dygn voro samtliga lösningar ännu gröna, men 4 dagar senare var den 1-normala tydligt blå, den 2-normala blågrön och den 4-normala i huvudsak grön. Man kunde även observera en tydlig färgskillnad vis å vis de avtappade lösningarna, mellan första lagret av den 1-n och det tredje av den 2-n å ena sidan, samt mellan första lagret av den 2-n och det tredje av den 4-n å andra sidan, vilka åter två och två sinsemellan hade ungef. samma konc. och färg.

På grund av att lösningarna voro sura, uppstod genast vid påtappningen kalomel på kvicksilvret i diffusionskärlens botten, varigenom bl. a. avtappningen försvårades. Efter analys och beräkning erhöles följande värden på diff. koefficienterna.

n	t°	D				
4	20.2°	0.655;	0.651;	0.633	(0.646)	
»	»	0.647;	0.609;	0.649	(0.635)	
2	»	0.655;	0.668;	0.651;	0.656	(0.657)
»	»	0.642;	0.667;	0.643;		(0.651)
1	»	0.648;	0.671;	0.627;	0.666	(0.653)
»	»	0.645;	0.696;	0.684;	0.645	(0.667)

På samma sätt utfördes experiment med nyss tillredda 3-, 1.5- och 0.5-normala lösningar.

n	t°	D				
3	20.1	0.623;	0.657;	0.638	(0.639)	
»	»	0.657;	0.641;	0.683;	0.636	(0.654)
1.5	»	0.651;	0.687;	0.628;	0.641	(0.652)
»	»	0.633;	0.695;	0.654;	0.641	(0.656)
0.5	»		0.688;	0.635;	0.629	(0.651)
»	»	0.653;	0.664;	0.676		(0.664)

Sedan lösningarna stått en månad, upprepades experimenten. De mest koncentrerade 4- och 3-n hade ännu en tydligt blågrön färg. Hos de mera utspädda var den rent blå. Färgen förändras något från blå till violett beroende av om det genomgående ljuset är dagsljus eller härstammar från en elektrisk glödlampa.

n	t°	D				
4	20.6	0.686;	0.644;	0.684;	0.667	(0.670)
»	20.2	0.666;	0.662;	0.671;	0.660	(0.665)
3	20.2	0.670;	0.676;	0.655		(0.667)
»	20.6	0.673;	0.678;	0.676;	0.669	(0.674)
»	»	0.677;	0.673;	0.688;	0.668	(0.676)
2	20.2	0.662;	0.684;	0.671;	0.663	(0.670)
»	20.6	0.665;	0.693;	0.698;	0.650	(0.677)
1	20.6	0.677;	0.672;	0.687		(0.679)
»	20.8	0.671;	0.701;	0.650;	0.690	(0.678)

Av resultaten framgår, att de ur de olika lagren erhållna värdena i avsevärd grad skilja sig från varandra, vilket väl i huvudsak beror på analysmetoden, som med beaktande av de små substansmängderna och kloridens förhållande vid torkning och blästring blev mindre noggrann. Med temperaturkoefficienten $\alpha = 0.03$ äro medelvärdena på diffusionskoefficienterna korrigerade till 20° och ingå i efterföljande tabell. D₂ hänför sig till den senare serien, de över en månad gamla lösningarna.

n	4	3	2	1.5	1	0.5
D ₁	0.636	0.644	0.650	0.652	0.656	0.656
D ₂	0.659	0.663	0.665		0.665	

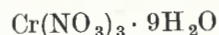
Diffusionskoefficienten stiger sålunda med utspädningen men endast i ringa grad, och hos de en månad gamla lösningarna blir dess beroende av lösningens koncentration ännu mindre än vid de nyss tillredda. Man finner därjämte att de gröna lösningarna hava genomgående något lägre diffusionskoefficienter än de blå-violetta, vilket naturligtvis beror på de komplexa ionernas sönderfallande i enklare. Skillnaden är dock jämförelsevis ringa. För den 4-n lösningen utgör den 23 tusendedelar och avtager med utspädningen. Fastän bottenlagren vid påtappningen varit jämförelsevis koncentrerade, bliva de dock snart utspädda och de översta lagren komma att under en stor del av diffusionstiden innehålla blott obetydliga saltmängder. Här försiggår en ständig och jämförelsevis snabb omvandling av grön klorid i blå, och slutresultatet måste bliva en förskjutning av diffusionskoefficientens värde åt det blå-violetta saltets. Därför kan ej i verkligheten skillnaden mellan de gröna och violetta lösningarnas diffusibilitet bli vidare framträdande.

Enligt *Nernst's* formel och 20° blir

$$\text{CrCl}_3 \cdot D_{\infty 20^\circ} = 1.204$$

De experimentellt erhållna resultaten ligga sålunda betydligt under det teoretiska värdet, vilket städse är fallet vid flervärda föreningar.

Kromnitrat.



Alla lösningar voro violetta och diffusionsförsöken sattes i gång omedelbart efter framställningen. Utgångslösningen var 4-ekv. normal.

n	t°	D				
4	20.0	0.651;	0.642;	0.681;	0.634	(0.652)
»	20.2	0.656;	0.657;	0.670;	0.646	(0.657)
2	20.0	0.668;	0.676;	0.678		(0.674)
»	20.2	0.672;	0.675;	0.658		(0.668)
1	20.2	0.666;	0.666;	0.643;	0.675	(0.662)
»	»	0.666;	0.660;	0.699;	0.647	(0.668)

Efter några veckor upprepades försöken.

n	t°	D				
4	20.4	0.689;	0.601;	0.708;	0.644	(0.660)
»	20.0	0.658;	0.646;	0.655		(0.653)
2	20.4	0.667;	0.674;	0.667;	0.666	(0.669)
»	20.0	0.640;	0.702;	0.672;	0.646	(0.665)
1	20.0	0.650;	0.672;	0.676;	0.643	(0.660)
»	»	0.660;	0.662;	0.668;	0.654	(0.661)

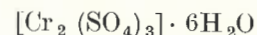
Med temperaturkoefficienten $\alpha = 0.03$ äro ovanstående medeltal korrigerade till 20°. Beteckningarna äro desamma som för kloriden.

n	4	2	1
D ₁	0.653	0.664	0.661
D ₂	0.653	0.663	0.661

Inom det undersökta koncentrationsområdet är kromnitratets diffusionskoefficient sålunda nästan oberoende av lösningens salthalt och ingen förändring av densamma har inträffat under tiden mellan de bägge försöksserierna. Vid jämförelse med kromkloriden finner man, att denna i grön form utvisade något lägre men efter omvandling i blå-violett form till och med något större diffusionshastighet än nitratet. För det senare blir

$$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot D_{\infty 20^\circ} = 1.175.$$

Kromsulfatet.



Diffusionsförsöken sattes i gång omedelbart efter framställningen av lösningarna, vilka voro mörkgröna och ej reagerade med BaCl₂. Diffusionstiden utgjorde två och ett halft dygn.

n	t°	D				
4	20.2	0.282;	0.274;	0.269;	0.285	(0.278)
»	20.3	0.272;	(0.302);	0.274;	0.281	(0.276)
2	20.2	0.300;	0.322;	0.297;	0.309	(0.307)
»	20.3	0.297;	0.322;	0.309;	0.304	(0.306)
1	20.3	0.324;	0.326;	0.324;	0.331	(0.326)
»	»	0.326;	0.328;	0.325;	0.334	(0.328)
0.5	20.3	0.325;	0.363;	0.325;	0.323	(0.334)
»	»	0.342;	0.356;	0.338;	0.344	(0.345)

Dessa försök upprepades efter två och en halv månad. Lösningarnas färg hade förändrats till blågrön hos de koncentrerade. De mera utspädda hade blå färg med violett skiftning. Alla reagerade med Ba Cl₂.

n	t°	D				
4	20.2	0.263;	0.269;	0.265;	0.264	(0.265)
»	»	0.266;	0.269;	0.259;	0.271	(0.264)
2	»	0.297;		0.285;	0.294	(0.292)
»	»	0.292		0.307;	0.307	(0.302)
1	»	0.313;	0.360;	0.309;	0.309	(0.322)
»	»	0.299;	0.350;	0.281;	0.327	(0.314)

Experimenten med kromsulfatlösningarna lyckades i allmänhet väl och endast i tre fall måste det andra lagret utlämnas. De visa att diffusionshastigheten stiger med avtagande koncentration hos bottenlagret åtminstone inom intervallen 4-till 0.5-n lösning. Därjämte finner man, att diffusionskoefficienterna något avtaga, då lösningarna hydrolyseras och deras färg övergår från grön till blå och violett. Detta överensstämmer med en iakttagelse av *Whitney*¹⁰⁾, som konstaterat, att även elektriska ledningsförmågan hos sulfatlösningarna växer, då den violetta formen övergår i grön. En avtagande diffusionshastighet kan även bero på stegrad hydratation, då ionernas antal vid komplexernas uppdelning ökas.

¹⁰⁾ L. C.

I efterföljande tabell föreligga värdena på diffusionskoefficienterna korrigerade till 20° med temperaturkoefficienten $\alpha = 0.036$.

n	4	2	1	0.5
D ₁	0.275	0.303	0.323	0.335
D ₂	0.263	0.294	0.316	

Enligt *Nernst* blir för Cr₂(SO₄)₃

$$D_{\infty 20^\circ} = 1.222$$

En jämförelse med motsvarande aluminiumföreningars diffusibilitet¹¹⁾ visar, att kromsalternas diffusionskoefficienter äro, sedan jämvikt uppnåtts, något större. Sålunda erhöles t. ex. för

2-n AlCl ₃	D = 0.656;	för 2-n CrCl ₃	D = 0.665
1-n »	» = 0.668;	» 1-n »	» = 0.665
2-n Al(NO ₃) ₃	» = 0.654;	» 2-n Cr(NO ₃) ₃	» = 0.663
1-n »	» = 0.657;	» 1-n »	» = 0.661
2-n Al ₂ (SO ₄) ₃	» = 0.283;	» 2-n Cr ₂ (SO ₄) ₃	» = 0.294
1-n »	» = 0.300;	» 1-n »	» = 0.316

Endast i ett fall uppträder en avvikelse nämligen för 1-n CrCl₃, vilket tydligen beror på försöksfel. Den första serien gav också ett högre D-värde för 1-n kromklorid än för den 2-normala.

Lösningarnas elektrolytiska ledningsförmåga och viskositet.

Såsom anförts har redan tidigare kromsaltlösningarnas ledningsförmåga och inre friktion vid några tillfällen bestämts. Då elektrolyters diffusion i hög grad beror av lösningarnas såväl viskositet som ledningsförmåga och dissociationsgrad, var det nödigt att för jämförelse även nu bestämma dessa kvantiteter och framförallt deras förändring med tiden för de använda lösningarna. För utrönandet av specifika vikterna användes en 10 cm³ pyknometer med inslipad termometer. Friktionsrören voro vanliga *Ostwald*'ska och motståndskärlets kapacitet 0.85. Alla mätningar gjordes vid 20° ± 0.05°. För experimenten framställdes genom vägning 2 ekv. normala lösningar och genom utspädning av dessa erhöles de övriga koncentrationerna. Mätningarna utfördes under nedan anförda dagar, de första dagen efter den 2-n lösningens framställning, då även utspädningarna gjordes. I efterföljande tabeller, där Δ betecknar ekvivalentledningsförmågan, sp. v. specifika vikten och η viskositeten ingå resultaten:

¹¹⁾ Denna tidskrift n:o 1, 1936.

Kromnitrat.

n	Δ				sp. v.	η.	sp. v.	η.
	15/X	29/X	5/XI	22/XI				
0.1	83.30	84.7	84.9	84.9	1.0062	1.0262		
0.25	73.85	74.9	75.32	75.32	1.0158	1.0624	1.0156	1.076
0.50	66.4	67.0	67.3	67.2	1.0316	1.1237		
1.0	56.8	57.3	57.2	56.7	1.0624	1.2637	1.0622	1.2669
2.0	43.8	43.9	43.9	43.8	1.1240	1.6268		

Kromklorid.

n	Δ				sp. v.	η.	sp. v.	η.
	17/X	29/X	17/XI	22/XI				
0.1	58.14	87.64	87.60	87.50	1.0045	1.0245		
0.25	52.4	77.56	77.56	77.56	1.0109	1.0596	1.0114	1.0742
0.50	47.62	68.90	69.78	69.80	1.0222	1.1127		
1.0	41.89	56.18	59.23	59.44	1.0440	1.2464	1.0459	1.2988
2.0	33.95	40.43	43.64	44.18	1.0874	1.5404		

Kromsulfat.

n	Δ				sp. v.	η.	sp. v.	η.
	16/X	29/X	17/XI	22/XI				
0.1	20.61	30.54	27.8	27.6	1.0051	1.0189		
0.25	16.14	20.51	19.2	19.0	1.0125	1.0489	1.0135	1.0698
0.5	13.19	15.24	14.85	14.81	1.0246	1.0966		
1.0	9.91	11.46	11.57	11.60	1.0499	1.2266	1.0530	1.2958
2.0	6.92	8.44	8.72	8.73	1.0998	1.5111		

Av dessa framgår att ledningsförmågan hos *nitratlösningarna* något stigit under de två första veckorna förutom hos den 2-normala. Därefter förblev den konstant inom försöksfelen. Huruvida denna stegring är verklig eller beror på någon yttre omständighet kan ej avgöras. Sp. vikten har förblivit oförändrad men inre friktionen har något ökat.

Vad *kloridlösningarna* vidkomma, finner man en synnerligen stark stegring av ledningsförmågan under de två första veckorna särskilt hos de utspädda 0.1- och 0.25-normala. Hos dessa har den emellertid uppnått sitt högsta värde och förblir konstant. Men hos de mera koncentrerade 0.5-, 1- och 2-normala fortsätter den att stiga under en hel månad och har då för 1- och 2-n ej än nått maximivärdet, vilket framgår därav, att det föreligger en ökning av Δ-värdena från den 17— till 22 nov. Beaktas de tolv första dagarna har Δ stigit hos den 0.1-n lösningen med 50 % hos den 0.25-n med 48 % hos den 0.5-n med 44 % hos den 1-n med 34 % och hos den 2-n med 19 %, och för hela försökstiden hava vi följande procentiska stegringar av Δ-värdena:

0.1-n 50 %; 0.25-n 48 %; 0.5-n 46.6 %; 1-n 42 %; 2-n 30 %.

Sättes $\Delta_{\infty 20^{\circ}} = 115.3$ för kromklorid, beräknat ur ionrörligheterna 45 för $1/3 \text{ Cr}$ och 65.5 för Cl och $18^{\circ 12}$), erhålles följande procentiska stegring av dissociationsgraden α under försökstiden. För 0.1-n CrCl_3 har α ökat från 50 % till 76 %, för 0.5-n från 41 % till 60 % och för 2-n från 29 % till 39 %.

Sedan jämvikt uppnåtts, är kloridens ledningsförmåga något större än nitratets, fastän den en kort tid efter lösningarnas framställning är lägre. Även inre friktionen har hos kloriden stigit starkare än hos nitratet.

Med beaktande av temperaturdifferensen 2° stämma anförda värden på ekv.ledn. förmågan hos kromklorid och -nitrat väl överens med dem *Heydweiller*¹³⁾ funnit, med undantag av att hans Δ -värden för de mest konc. 2-n lösningarna äro större.

Hos *kromsulfatlösningarna* framträder det egendomliga förhållandet, att ledningsförmågan först utvisar en avsevärd stegring två veckor efter lösningarnas framställning och sedan ett avtagande hos de mera utspädda 0.1-, 0.25- och 0.5-normala, varefter den i det närmaste blir konstant. Δ -värdena för de 1- och 2-n hava ökat huvudsakligen blott under de första 13 dygnen. Då inga mellanliggande mätningar utförts, är det omöjligt att avgöra när dessa skenbara maximivärden hos de mera utspädda lösningarna uppträda och deras storlek. De största förändringarna framträda hos de 0.1- och 0.25-n med en stegring av Δ -värdet med 50 % resp. 25 % och sedan ett avtagande om 9 % resp. 6 %. Här hade under de första veckorna flera mätningar bort utföras. Redan tidigare nämndes, att även *Whitney* funnit, att den omvandlade utspädda gröna lösningen har större ledningsförmåga än den violetta. Detta beror tydligen på en avsevärd hydrolys och en stegrad H^+ -ionkoncentration vid omvandlingens början, vilken sedan troligen går något tillbaka. I jämförelse med nitrat- och klorid- äro kromsulfatlösningarna endast svagt dissocierade. För $\Delta_{\infty 20^{\circ}} = 118.1$ blir diss.graden för den 0.1-n lösningen 23 % och för den 2-n endast 7 %. Mätningarna av inre friktionen visa att den avsevärt stigit.

I jämförelse med diffusionen har sålunda ledningsförmågan hos kromkloriden och -sulfatet, och i synnerhet hos det förra saltet, avsevärt förändrats med tiden. Men detta är även naturligt, ty den senare bestämmes ej blott av tilltagande dissociation av komplexerna utan även av samtidigt skeende hydrolys, stegrad H^+ -ionkoncentration. I varje händelse uppträder särskilt hos kloriden ökad såväl diffusibilitet som ledningsförmåga och något stegrad inre friktion, då saltlösningen övergår från grön i violett form. Hos sulfatet har diffusionshastigheten något avtagit, viskositeten ökat och ledningsförmågan först stigit

¹²⁾ Phys. Chem. Tabl. II, 1104. 1923.

¹³⁾ Phys. Chem. Tabl. II, 1086. 1923.

men sedan åter sjunkit, särskilt hos utspädda lösningar. Vid nitratlösningarna har ingen nämnvärd förändring med tiden inträtt.

Referat.

Der Verfasser berichtet über die Resultate einer Untersuchung über die Diffusion des Chromchlorides, -nitrates und -sulfates in Wasser. Er sucht unter anderem zu ermitteln, inwiefern sich die Diffusibilität verändert, wenn die grünen komplexen Formen des Chlorides und Sulfates mit der Zeit in die blauen und violetten übergehen. Die Diffusionsversuche wurden deshalb, ung. einen Monat nach dem Ausführen der ersten Messungen mit frisch bereiteten Lösungen, wiederholt. Es zeigte sich, dass der Diffusionskoeffizient des Chromchlorides zugenommen hatte, derjenige des violetten Nitrates unverändert war und derjenige des Sulfates etwas abgenommen hatte. Gleichzeitig wurde das elektrolytische Leitvermögen dieser Salzlösungen gemessen, wobei sich herausstellte, dass nach einem Monate die Δ -Werte der Chromchloridlösungen bedeutend zugenommen hatten, diejenigen der -nitratlösungen nahezu unverändert waren und diejenigen der -sulfatlösungen erst zugenommen, dann wieder abgenommen hatten. Die beiden Erscheinungen werden miteinander in Zusammenhang gebracht und verglichen.

In Vergleich mit den entsprechenden Aluminiumverbindungen haben die Chromsalzlösungen etwas grössere Diffusionskoeffizienten.

Helsingfors. Phys. Chem. Laboratorium der Universität.

NORGE.

Norsk Kjemisk Selskap.

N. K. S. OSLO AVDELING.

18. X. 1937. Höstsäsongen öppnades med en exkursion till Follum träsliperi under ledning av ordföranden, ing. Ths. B e n d i x e n.

Tidskrifts for Kjemi og Bergvesen innehåll:

N:o 8, 1937. Nekrolog över prof. Heinrich Jacob Goldschmidt, 1 sid. Referat fra 2 landsmøte for kjemi, Oslo 18—19 juni 1937, ca. 8 ½ sid. M. M o r t e n s o n: En strukturundersøkelse av norske malmer, ca 3 sid., 6 fig.

N:o 9, 1937. Industriel forskning i Storbritannia, ca 3 sid. H e n r y C. M. I n g e b e r g: Achema — VIII. Ausstellung für chemisches Apparatewesen, ca 6 sid., 5 fig. C h r. F i n b a k: Rotation in Molekylgittern, ca. 1 ½ sid. O s k a r W e r g e l a n d: Sintring av flotasjonskoncentrat på Evje, ca. 4 sid., 6 fig. E m i l K n u d s e n: Store Skraper. Deras anvendelse og berettigelse ved grubedrift, ca. 5 ½ sid., 8 fig.

SVERIGE.

Kemistsamfundet.

23. IX. 1937. Apotekare S. G u l l s t r ö m höll ett föredrag över ämnet »Något om den nutida kemiens banbrytare».

28. X. 1937. Prof. A. Ö l a n d e r, som var aftonens föredragare talade över ämnet »Några fasta kroppars termodynamik».

4. XI. 1937. Extra sammanträde för att diskutera ett av Kungl. Kommerskollegium inbegärt yttrande över »Betänkande med förslag angående inrättande av ett statens institut för folkhälsan». Frågan refererades av ing. O t t o C y r é n, som gav en orientering främst rörande det föreslagna institutets organisation.

Svensk Kemisk Tidskrifts innehåll:

N:o 10, 1937, H. W i l l s t a e d t und H. B e h r n t s J e n s e n: Über den Gehalt an Carotinoiden in rohem und gekochtem Spinat, ca. 2 ½ sid. H. W i l l s t a e d t und H. B e h r n t s J e n s e n: Über den Vitamin A-Gehalt einiger Sorten geräucherter Fische, ca. 3 ½ sid. E r i k L a r s s o n: Titrimetrisk bestämning av några tio-

De skandinaviska kemistsamfundens verksamhet.

DANMARK.

Kemisk Forening.

26. X. 1937. Årsmöte, vid vilket sedvanliga på detta ankommande ärenden först behandlades. Efteråt höll mag.scient. K. A. J e n s e n ett föredrag: Om Konstitutionen af de »organiske Farvestoffer».

22. XI. 1937. Kemisk Forenings medlemmar voro inbjudna av Fysisk Forening att åhöra ett föredrag av prof. Niels Bohr om Lord Rutherford.

23. XI. 1937. Vid mötet höll dr. phil. M a x M ø l l e r ett föredrag om »Jernets Rhodanförbindelser».

6. XII. 1937. Föredragare var prof. H a k o n L u n d som gav en »Oversigt over nogle højere aromatiske Kulbrenters Kemi (Fenantren og Pyren).

14. XII. 1937. Nobelpristagaren, prof. P. K a r r e r (Zürich) höll ett föredrag om »Carotinoide, Flavine und ihre Beziehungen zu Vitaminen».

Kemisk Maanedssblads og Nordisk Handelsblads for Kemisk Industri innehåll:

N:o 9, 1937. K. A. J e n s e n: Om kunststoffer, ca. 6 ½ sid.

N:o 10, 1937. Meddelelse fra Dansk Standardiseringsraad: Forslag till Dansk Standard for Olier og Fedtstoffer til teknisk Brug (Mineralolieindustriens Produkter), ca. 6 sid. K a i M o r t e n s e n, K. W. N i e l s e n og G u s t a v P e t e r s e n: Studier over Ændringer i slagtet Køds Karakter og pH-Vaerdi samt Utbytte av kvælstoffholdige Ekstraktstoffer, ca. 3 ½ sid., 3 fig.

N:o 11, 1937. K. L i n d s t r ö m - L a n g: Proteinstoffer og proteolytiske Enzymer, ca. 5 sid., 4 fig. M a x M ø l l e r: Undersøgelser over vandige Opløsninger af Jernrhodaniderne, ca. 3 sid., K r i s t i a n H ø j e n d a h l: Om de sjældne Metaller i Aluminiumgruppen og deres Forbindelser, ca. 2 sid.

nylföreningar, ca. 7 sid. **K. Myrbäck**: Über Azetylbromidabbau von Stärke und Dextrinen. Zur Konstitution der Grenzextrine und der Stärke II, ca. 3 sid.

N:o 11, 1937. **S. E. Sterzel** och **I. Afzelius**: Om selens reaktivitet i ljus och mörker, ca. 3 sid., 1 fig. **Carl du Rietz** och **Sigge Hähnel**: En precisionskolorimetrisk pH-mätmetodik, ca. 14 ½ sid., 3 fig.

Meddelandens från Sveriges Kemiska Industrikontor innehåll:

N:o 10—11, 1937. Innehåller diverse utlåtanden.

PYREX-glas

REICHERT mikroskop

CAMBRIDGE instrument

LYPHAN pH-papper

BDH & EKA kemikalier

LEYBOLD vakuumpumpar

Kemiska termometrar

Elektriska omrörare

m. m.

**LABORATORIE-
FURNODENHETER**

levereras av

M. HAVULINNA

Helsingfors - Unionsgatan 45 A

Tel. 37 754 - 39 508

KEMIKALIER

BANG & Co

KRONOS
TITANVITT

HÄR ANVÄNDES
DEN IDEALISKA, SKYDDANDE VITA FÄRGEN

TITANVITT

BILLIG — VACKER — HÅLLBAR