

LXVII årg.

1938 N:o 2

XLVII vuosik.

Juli—Heinäkuu

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

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll s. 49. — Finska Kemistsamfundets exkursion till Dickursby den 12 maj 1938 s. 53. — *W. Wahl*: Lord Rutherford s. 55. — *Lars W. Öholm*: Kloridernas och nitraternas av metallerna kalcium, strontium och barium hydrodiffusion s. 59. — *Per Ekwall*: Ytstruktur och molekylarstorlek. s. 67.

SISÄLTÖ:

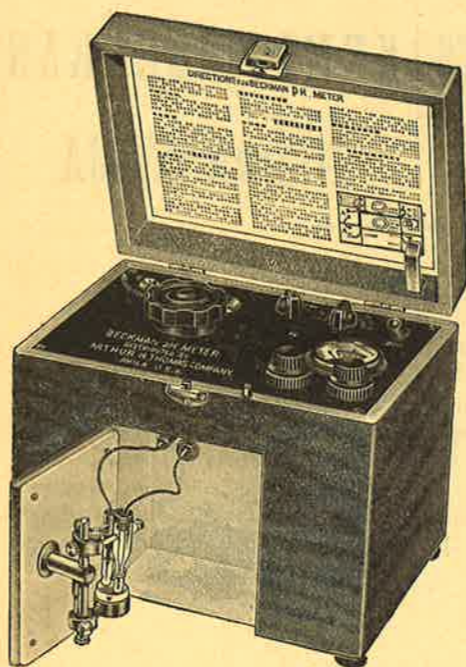
Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 49. — Suomen Kemistiseuran retkeily Tikkurilaan toukokuun 12 p. 1938 s. 53. — *W. Wahl*: Lordi Rutherford s. 55. — *Lars W. Öholm*: Kalsium, strontium ja barium metallien kloridien ja nitraattien hydrodiffusio s. 59. — *Per Ekwall*: Pintarakenne ja molekylisuuruus s. 67.

HELSINGFORS — HELSINKI

FINLAND — SUOMI

pH-mätningens modernaste apparat

— *BECKMAN'S laboriemodell.*



Hela apparaturen med potentiometer, elektrodsystem och batterier är inbyggd i en transportabel låda.

Glaselektroden är liten och synnerligen stark. Hela elektrodsystemet ligger lätt och bekvämt tillgängligt.

Skalan är kalibrerad över ett område om 0—13 pH och är direkt avläsbar i såväl pH som mV.

Apparaten är försedd med temperaturkompensator.

Dessa och flere andra egenskaper hos de nya BECKMAN-

apparaterna tillåta en avsevärt snabbare och bekvämare pH-mätning än tidigare, utan att noggrannheten blir lidande.

Anhåll hos oss om närmare uppgifter!

G. W. BERG & CO.

LABORATORIEAVDELNINGEN

Helsingfors · Fabiansgatan 14 · Tel. 20 618 (växel)

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XLVII årg.

1938 N:o 2
Juli—Heinäkuu

XLVII vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll s. 49. — Finska Kemistsamfundets exkursion till Dickursby den 12 maj 1938 s. 53. — *W. Wahl*: Lord Rutherford s. 55. — *Lars W. Öholm*: Kloridernas och nitratens av metallerna kalcium, strontium och barium hydrodiffusion s. 59. — *Per Ekwall*: Ytstruktur och molekylarstorlek. s. 67.

SISÄLT Ö:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 49. — Suomen Kemistiseuran retkeily Tikkurilaan toukokuun 12 p. 1938 s. 53. — *W. Wahl*: Lordi Rutherford s. 55. — *Lars W. Öholm*: Kalسيوم, strontium ja barium metallien kloridien ja nitraattien hydrodiffusio s. 59. — *Per Ekwall*: Pintarakenne ja molekylisuuruus s. 67.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

11. II. 1938.

§ 1. Ordföranden, ingenjör Ragnar Holmström, hälsade medlemmarna välkomna till det första mötet under det nya verksamhetsåret och tackade för det honom visade förtroendet. Särskilt riktade sig ordföranden till samfundets yngre ledamöter och uttalade förhoppningen att de skola trivas i samfundets krets.

§ 2. Med styrelsens förord invaldes som nya medlemmar av samfundet: magister *Herved Böök*, föreslagen av professor Öholm och sekreteraren, samt ingenjör *Runar Silferberg*, föreslagen av magister Backman och sekreteraren.

§ 3. Sekreteraren uppläste årsberättelsen. Ordföranden påpekade, att av berättelsen framgått, att samfundet år 1937 genom döden förlorat sin hedersledamot professor Peter Klason, samt ledamöterna dr Arthur Plathan, magister Irmelin Smedslund och magister Rafael Sivén. Sedan ordföranden yttrat några minnesord särskilt om var och en av de bortgångna, hedrades de avlidnas minne genom uppstigning.

§ 4. Bokslutet förevisades av sekreteraren i epidiaskopet. Revisionsberättelsen upplästes. Ordföranden överlämnade ordet åt ing. K. Alfthan, varefter styrelsens medlemmar avlägsnade sig. Styrelsen och kassören beviljades ansvarsfrihet för år 1937.

§ 5. Ordföranden återtog ledningen av förhandlingarna och meddelade, att samfundet vid Geografiska sällskapets 50-årsjubileum representerades av ordföranden och sekreteraren, vilka överlämnade en adress.

§ 6. Direktör *G. K. Bergman* höll ett föredrag om *alkaliförbrukningen vid tillverkning av sulfatcellulosa*. Föredraget baserade sig på 130 vid Centrallaboratorium utförda försöks-sulfatkok. Vid dessa användes långsamt roterande kokare av 15 liters volym, vilka vid varje försök påfylldes med 2 kg flis och 7.5 liter lut. Uppvärmningen skedde elektriskt och temperaturen stegrades därvid möjligtast hastigt till 160, 170 eller 180 grader. Försöken anställdes för att fastställa bl. a.: den maximumkvantitet alkali som en bestämd mängd ved under bestämda förhållanden kan förbruka, alkaliförbrukningens hastighet och särskilt inverkan av temperaturförändringar på densamma, den minsta kvantitet alkali, som kan åstadkomma en bestämd uppslutningsgrad, och slutligen för att utreda frågan om det möjligen vore fördelaktigt att vid sulfatkok tillsätta större mängder alkali än den erforderliga minimikvantiteten. Försöken utfördes såväl med sulfidhaltig som sulfidfri natronlut. Resultaten angavs i form av ett stort antal instruktiva tabeller och kurvor. Undersökningen utvisar, att en hel del tidigare av bl. a. Klason och Arrhenius erhållna resultat och slutsatser angående sulfatkokningsprocessen måste korrigeras.

Med anledning av föredraget yttrade sig professor Klingstedt, friherre John Palmén och föredragshållaren.

§ 7. Professor *F. W. Klingstedt* höll ett föredrag om *föroreningarna i vattnet i Kymmene älv och dess mynningar*, där det förorenade vattnet medfört allvarliga skador för fisket. Man kan säga, att föroreningen av vattnet utanför älvens olika mynningar är ett resultat av hela älvens industrialisering. Föroreningarna bero dels på den från fabriken kommande avfallsfibern, dels på de lösta organiska substanserna. Genom dessa föroreningsförruttnelse är vattnet i älvens nersta lopp synnerligen underhaltigt. Det innehåller betydande mängder svavelhaltiga organiska ämnen, vilka bidraga till bildning av svavelväte och andra illaluktande gaser i de jäsande massorna utanför älvmyningarna.

Föredraget berörde synnerligen aktuella förhållanden och utlöste en livlig diskussion, i vilken deltog direktör *G. K. Bergman*, professor *Walter Wahl*, professor *Ossian Aschan*, ingenjör *K. Alfthan*, friherre *John Palmén*, bergsingenjör *E. Pyhälä*, magister *Birgit Monnberg* och föredragshållaren. Diskussionen rörde sig främst om metoderna för att förhindra förorening av älvvattnet genom sulfitfabrikernas avlut, som för närvarande utsläppes direkt i vattendra-

gen. Härvid uttalades åsikten, att erfarenheten utvisat, att naturliga eller konstgjorda avlagringsbassänger i praktiken lätt bli skadliga förruttnelsebassänger. Direktör *Bergman* framhöll, att metoden att filtrera sulfitavluten genom jord komme att visa sig ineffektiv, emedan jordlagren snart bleve ogenomträngliga för luten. Vid varje försök att utestänga sulfitfabrikernas avfallsprodukter från vattendrag bör beaktas icke blott den egentliga utspädda sulfitavluten utan även de högst betydande mängder starkt utspädd avlut, som kvarblir under olika stadier av uppberedningsprocesserna. Baron *Palmén* uttalade åsikten, att utvecklingen leder därhän, att sulfitavluten måste oskadliggöras genom indunstning.

Möte. — Kokous.

11. III. 1938.

§ 1. Med styrelsens förord invaldes som nya ledamöter av samfundet ekonomiekandidat *Hermann Krauel* och provisor *Maj-Lis Lindholm*, föreslagna av dr *Östling* och sekreteraren.

§ 2. Dr *Lennart Simons* höll ett föredrag om *röntgeninterferens i vätskor*. I sin inledning konstaterade föredragshållaren, att röntgeninterferenser äro viktiga hjälpmedel när det gäller att studera vätskors molekylära struktur, som alltjämt äro höljda i dunkel trots att de spela en så stor roll i de kemiska reaktionerna. Vid spridning av röntgenstrålar i vätskor kunna förekomma två slag av interferenser, nämligen interferenser av strålar, som spridas från molekylerna själva, och interferenser av strålar, som spridas från atomerna i samma molekyl.

Ett särskilt enkelt fall, för vilket fysikerna *Debye* och *Monke* lyckats utarbeta en teori, föreligger vid de enatomiga vätskorna, som blott förete mellanmolekylära interferenser. Emedan vatten har blott mellanmolekylära interferenser och H-atomernas verkan kan negligeras i jämförelse med O-atomernas kan även vattnet behandlas enligt denna teori.

Närmast redogjorde föredragshållaren för sina tillämpningar av teorin på vatten. Om man vid vattnets experimentella interferensdiagram tager hänsyn till korrektioner på grund av polarisation och syrets atomfaktor, får man ett interferensdiagram, som beror enbart av mellanmolekylära interferenser. Ur detta kan sedan beräknas en funktion, som anger den sannolikhet med vilken bestämda molekylavstånd förekomma i vätskan. Denna sannolikhetsfunktion karakteriserar vätskans struktur.

Nu utförda räkningar ha givit vid handen att sannolikhetskurvan för vatten visar ett utpräglat maximum vid 3 Ångström-enheter, svagare vid 4.25 Å och 7 Å och ett mycket svagare vid 6 Å. Vissa molekylavstånd äro sålunda mera gynnade än andra. Enda möjlig-

heten att förstå denna sannolikhetskurva är att tillskriva vatten ett slags gitterartad struktur liknande en fast, kristallinisk kropp. Det är icke enbart tack vare röntgenstrålningen, som man kommit till att vätskorna i allmänhet till sin struktur likna fasta kristalliniska substanser och icke som man tidigare ansett kondenserade gaser, utan även användning av flere andra moderna hjälpmedel, speciellt elektronstrålning, har fört till samma resultat.

Hurudana kristaller består då det flytande vattnet av? Frågan har besvarats av tvenne amerikanska forskare, Bernal och Fowler, med att vatten vid rumstemperatur har kvartslig struktur, något modifierad genom förekomst av tätt sfäriskt packade molekyler. Självfallet kunna dessa kristallglitter ej vara oföränderliga i samma mening som hos fasta kroppar, fastmer äro de tillfälliga både i rum och tid och en ständig växling måste äga rum. Märkligt nog kunna icke bara de flesta av vattnets egenskaper utan även vattenlösningars egenskaper förklaras med tillhjälp av denna struktur. Så kan man förklara isens kristallstruktur, vattnets röntgeninterferensdiagram, dess täthetsförändringar, dielektriska egenskaper o. s. v.

Det är därför intressant att även den nu ur interferensdiagrammet beräknade sannolikhetsfunktionen för vattnets molekylavstånd leder till samma inre struktur för vatten som ovannämnda forskare på annan väg kommit till.

Med anledning av föredraget yttrade sig professor Öholm och föredragshållaren.

§ 3. Undertecknad *Enkvist* höll ett föredrag om *elektronformler inom den organiska kemien*.

När atomfysiken framlagt teorin om elektronerna såsom elektro-negativt laddade partiklar, som inom atomerna röra sig på bestämda banor med oerhörd hastighet, hava de organiska kemisterna snart försökt tänka sig in i huru den nya teorin kunde tillämpas på deras område, och alldeles särskilt har det intresserat dem att ur elektron-teorin försöka få förklaringar på reaktioner och omlagringar som den tidigare strukturteorin lämnat oförklarade. Därvid har man försöksvis börjat ersätta de vanliga strukturformlerna med nya formler, s. k. elektronformler. Dessa kunna skrivas antingen så, att de enskilda elektronerna representeras av punkter, eller så, att varje par av elektroner motsvaras av ett valensstreck. Det sistnämnda skrivsättet påminner rätt mycket om det tidigare vanliga skrivsättet för organisk-kemiska formler, dock så att i de nya formlerna i vissa fall förekomma valensstreck, som äro bundna vid endast en atom. Valensstreck av sistnämnda slag motsvara s. k. fria elektroner och representera kemiska nyanser, som ej kunna uttryckas med tidigare brukliga strukturformler. Föredragshållaren belyste genom exempel huru de nya formlerna användas för att förklara organiska kondensationsreaktioner och berörde därefter det under de senaste åren bildade begreppet mesomeri. Med denna benämning avses en företeelse som förekommer där två former av en förening skilja

sig från varandra endast i avseende å elektronskelettets byggnad. Teorin för mesomeri synes vara mycket användbar; det förefaller som om det knappast funnes någon omlagrings- eller kondensationsreaktion inom den organiska kemien där den nya teorin ej kunde tillämpas. Slutligen refererades en brevväxling mellan de tyska forskarna Arndt och Eistert och föredragshållaren beträffande den roll sekundära aminer, t. ex. piperidin, spela som katalysatorer vid organiska kondensationsreaktioner, ett fall där användningen av elektronformler är av betydande intresse.

Med anledning av föredraget yttrade sig professor Wahl, friherre Palmén, dr Gustafsson och föredragshållaren.

Finska Kemistsamfundets exkursion till Dickursby den 12 maj 1938.

Två stora bussar förde vid 2-tiden den 12 maj inemot fyrtio exkurrenter till det av *Schildt & Hallberg A/B* ägda Dickursby Fabriker (färg- och lackfabrik). Här fördelades de besökande i grupper, vilka under ledning av ingenjörerna *Holmström* och *Carlstedt* m. fl. företogo en rundvandring i den vidlyftiga fabriken och oljeslageriet. De som varit med vid samfundets exkursion för sju år sedan kunde konstatera den storartade expansion som ägt rum sedan dess. Sålunda hade bl. a. ett helt nytt laboratorium tillkommit. Imponerande verkade den höga grad av beständighet mot inverkan av regn, luft och sol som att döma av förevisade prov kännetecknar den moderna lackindustriens produkter. Icke minst intressant var att konstatera att färgnyansernas konstans hos olika lack och färgsorter kontrollerades med ett så modernst och komplicerat instrument som en fotometer.

Under besöket bjödos exkurrenterna på kaffe av Dickursby Fabriker som härvid representerades av häradshövding *Alftan*.

Den närbelägna sidenfabriken tillhörande *Tikkurilan Silkiteollisuus* var följande punkt på programmet. Anläggningen besågs under ledning av ingenjör *Wrede*. Fabriken visade sig vara en ny och omfattande anläggning, vars vackra produkter icke minst intresserade de i exkursionen deltagande damerna.

Så följde transport per buss till *Grönberg & Co:s* kolsyre- och blyvittfabrik, där under ledning av direktör *Kurt Grönberg* och ing. *Winqvist* hela fabrikationen förevisades, även detaljer som annars hållas sekreta. Även här kunde konstateras att ett intensivt arbete bedrivits och att mycket nytt och modernt tillkommit sedan samfundets senaste besök.

Efter besöket å fabriken voro exkursionsdeltagarna inbjudna till direktör Grönbergs vackra hem för att under värdskap av direktör och fru Grönberg avnjuta buljong med sherry.

Slutligen förde bussarna exkurrenterna tillbaka till staden närmare sagt till Societetshuset, där en animerad middag följde.

Efter middagen hölls ett föredrag av professor Georg von Wéndt om *färgfotografins teori och praktik*. Föredraget åtföljdes av talrika färgbilder, som rönnte livlig uppskattning. Man kunde konstatera, att färgfotograferingsproblemet redan kan anses löst, möjligen med undantag av reproduktionen av färger vari blågrönt ingår. Föredragshållaren kunde dock meddela, att respektive fabrikanter ställt i utsikt att denna brist inom kort skall vara avhjälpt.

Lord Rutherford.

Av

W. Wahl.

Minnesteckning vid Finska Kemistsamfundets möte den 8 april 1938.



Rutherford

I betraktande av den utomordentligt stora betydelse Lord Rutherford haft för den samtida kemins utveckling, har Finska Kemistsamfundets styrelse önskat att en minnesteckning av

Rutherfords verksamhet skulle givas å ett av Samfundets möten, och har jag anmodats att utföra detta uppdrag.

Den yttre ramen för Rutherfords vetenskapliga verksamhet är lätt given. Ernest Rutherford föddes den 30 aug. 1871 i Brightwater nära Nelson, New Zealand. I New Zealand fick han sin skolutbildning och här bedrev han även vid New Zealands universitet sina första universitetsstudier. 1894 kom Rutherford sedan han erhållit ett »1851 exhibitionscholarship» till Cambridge och arbetade vid Cavendish laboratoriet därstädes, vilket sedan 1884 förestods av Sir J. J. Thomson. Thomson hade efter att hava tillträtt Cavendish-professuren fått till stånd ett betydande forskningslaboratorium, till vilket yngre forskare från olika delar av det Brittiska imperiet sökte sig. Som känt var det mest frågor sammanhängande med elektricitetens ledning genom gaser, electronteorin, positiva strålar och härmed sammanhängande experimentalundersökningar som sysselsatte Thomson och hans medarbetare. Cavendish laboratoriet fick snart en så central ställning inom Brittisk fysikalisk forskning, att det blev vanligt, att Thomsons medarbete rekallades till fysikprofessorer i olika delar av Imperiet. Ock så finna vi då även Rutherford år 1898 som professor i fysik vid Mc' Gill universitetet i Montreal, Canadas främsta Universitet. Här verkade Rutherford till 1907, då han kallades till professor i fysik vid universitetet i Manchester. År 1919 blev Rutherford J. J. Thomsons efterträdare som Cavendish professor i experimentell fysik i Cambridge och året därpå likaså Thomsons efterträdare som professor of »Natural Philosophy» vid Royal Institution i London, en professur som emellertid ej var förbunden med lärarverksamhet och som av såväl Thomson som Rutherford innehavts jämte professuren i Cambridge. Vid Cavendish laboratoriet var Rutherford sedan verksam intill sin hastigt påkomna död den 19 oktober 1937, några dagar efter en operation som han undergått.

Rutherford blev 1903 F. R. S. och erhöll 1908 nobelpriset i kemi. 1914 fick han »Sir» titeln och 1931 kreerades han till »Baron Rutherford of Nelson». Allmänt kan man om Rutherfords levnadsbana säga, att från och med sitt inträde i unga år vid Cavendish laboratoriet till sin död, var han helt upptagen av sitt vetenskapliga forskarbete.

Rutherfords bana som fullt självständig forskare börjar egentligen med hans tillträde till professuren i Montreal. Kort förut hade de radioaktiva fenomenen blivit kända genom Bequerel's och makarna Curie's upptäckter, men utredningen av orsaksammanhanget till den radioaktiva strålningen gavs av Rutherford. Hans första större undersökning handlar om den radioaktiva strålningens natur, och han skiljer redan i ett arbete av 1899 mellan α - och β -strålar. År 1902 publicerar han sedan hypo-

tesen om atomsönderfallet som orsak till de radioaktiva fenomenen. Sedan följer räckan av undersökningar om de radioaktiva sönderfallsserierna och om emanationen. Undersökningar som kulminerade i det tillsammans med Royd's 1908 genomförda experimentella påvisandet av att α -partiklarna, sedan de förlorat sin hastighet och upptagit tvenne elektroner, giva heliums spektrum d. v. s. att α -partikeln är en dubbelt laddad heliumion. Det var sålunda huvudsakligen genom Rutherfords och hans medarbetares undersökningar i Montreal de radioaktiva omvandlingsserierna blevo klarlagda och i detalj kända.

Det gradvisa sönderfallet av dessa radioaktiva ämnens atomer gav Rutherford anledning att söka utröna atomernas inre byggnad. Och nu begynna i Manchester hans experiment om alfa-strålars avlänkning då de passera genom atomer, experiment som sedan 1911 ledde till uppställandet av hypotesen att atomerna bestå av en positivt laddad kärna av ringa dimensioner, i vilken dock huvuddelen av atomens massa är koncentrerad, och ett hölje av negativt laddade elektroner.

Denna atomhypotes skulle sedan komma att utöva ett djupgående inflytande på den samtida fysikens utveckling. Den blev utgångspunkten för den första Bohr'ska atomteorin och lösningen av problemet att förklara spektralserierna. Ungefär vid samma tid arbetade även Moseley å Rutherfords laboratorium i Manchester och gjorde sin epokgörande upptäkt om förhållandet mellan atomnumret och röntgenlinjernas läge. Även många andra fysici, som gjort betydande insatser inom radioaktivitets forskningen och atomfysiken, voro vid denna tidpunkt verksamma vid Rutherfords laboratorium i Manchester. Sedan följde världskriget och till följd härav en stagnation i det vetenskapliga forskningsarbetet.

Kort efter krigsslutet överflyttade Rutherford till Cavendish laboratoriet i Cambridge och nu följer det tredje stora avsnittet av Rutherfords forskningsarbete: Atomsöndersprängning genom bombardemang av lätta ämnen med alfa-partiklar av stor energi och åtföljande omvandling av ett grund ämne i ett annat. Sålunda lyckades Rutherford år 1919 överföra kväve i syre. Efter denna första transmutation av ett kemiskt grundämne i ett annat hava sedan ett antal andra följt, och härvid hava först α -partiklar, senare dels protoner och neutroner dels neutroner använts som projektiler. På dessa undersökningar följde sedan upptakten av artificiellt framkallad radioaktivitet genom Irene Curie-Joliot, och framställning av ett stort antal sådana artificiellt radioaktiva atomarter genom ett antal olika forskare. Nästa utvecklingsskede var försöket att med tillhjälp av i elektriska högspänningsfält av tidigare ouppnådda voltal så att säga artificiellt åstadkomma projektiler för atomsprängning. Även härvid gick Rutherfords laboratorium i spetsen, ehuru seder-

mera sådana anläggningar byggts även på annat håll. Hela denna forskningsgren har förövrigt nyligen av Rutherford be-tecknats som den »nya alkemin». Genom de atomsprängnings-experiment, som under de tre å fyra allra senaste åren utförts av ett stort antal forskare vid olika laboratorier, hava nu ca 150 artificiellt radioaktiva atomarter framställt och för tillfället torde icke färre än ca tjugo ultrahögspänningsanläggningar vara under byggnad i Amerika och ca ett halvt dussin i Europa. Det är mitt under denna intensiva utveckling av den nya alke-min, som dess upphovsman Rutherford gått bort.

Då man nu, sedan Rutherfords forskargärning är avslutad söker överblicka densamma, framstår det främst huru enhetlig denna forskning i själva verket varit. Den omfattar visserligen trenne till tiden skilda perioder: Undersökningarna om de radio-aktiva omvandlingarna i Montreal åren 1898—1907, undersök-ningarna om atomernas struktur i Manchester och undersök-ningarna om atomernas sönderprängning i Cambridge, men alla dessa undersökningar bilda i själva verket en enda utvecklings-serie och alla befatta de sig i sista hand med *atomen*, dess bygg-nad och sönderfall. Det är därför Rutherfords arbete är av så grundläggande betydelse för kemin, den öppnar en ny aera av kemisk forskning, *undersökningen av atomerna*, liksom Lavois-ier's arbeten ett och ett kvart sekel tidigare banade väg för *undersökningen av molekylerna*.

Kloridernas och nitratens av metallerna kalcium, strontium och barium hydrodiffusion.

Av

Lars W. Öholm.

Om man med varandra jämför de fys.kem.egenskaperna hos vattenlösningar av klorider och nitrat av metallerna Ca, Ba och Sr, finner man att de i huvudsak överensstämna. Vad t. ex. lösningarnas elektrolytiska ledningsförmåga och ur denna beräknad diss. gr. vidkomma, framgår det av *Kohlrausch*¹⁾ mätningar vid 18°, att av de tre kloriderna visserligen BaCl₂ har den största och CaCl₂ den lägsta ledningsförmågan. Men för 0.01-n lösningar skilja sig dessa ej mera från varandra än talen 106.67; 105.4 och 103.37, där det mellersta gäller för SrCl₂. Under förutsättning att ionrörligheterna äro ½ Ca = ½ Sr = 51 och ½ Ba = 55, bliva motsvarande diss. gr. i procent 88.90 och 88. För 3-n lösningar äro diss. gr. tagna i samma ordnings-följd 43 %, 42 % och 43 %.

På samma sätt förhåller det sig med nitraten, förutom att bariumnitratets ledningsförmåga och diss. gr. avtaga något starkare med stigande salthalt än de båda andra nitratens och att Ca(NO₃)₂ vid alla koncentrationer utvisar en något större ledningsförmåga och även högre diss. gr. än Sr(NO₃)₂. För 0.01-, 0.5- och 3-n lösningar bli talen följande:

n		Ba(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂
0.01	Δ	100.96	99.53	99.03
	α %	85	88	88
0.5	Δ	56.6	65.7	62.7
	α %	48	58	56
3.0	Δ		35.8	28.9
	α %		31.7	25.6

I jämförelse med kloridernas äro motsvarande nitraters så-
väl ledningsförmåga som diss. gr. längre.

¹⁾ Phys. Chem. Tab. II, 1080—1081. 1923.

Ifrågavarande saltlösningars *aktivitetskoefficienter*²⁾ överensstämma väl med varandra vid mycket utspädda lösningar, 0.001-n. Där äro γ' -värdena desamma för både klorider och nitrater, 0.89 å 0.90, men med stigande salthalt uppträda avvikelser. Bland nitraten har $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ de högsta γ' -värdena vid utspädda lösningar och ännu vid koncentrationen $m = 0.1$. Men de avtaga starkare än kalciumnitrats, så att de vid $m = 0.5$ överensstämma, γ' utgör för vardera saltet 0.34. Vid konc. $m = 1$ har emellertid γ' -värdet för $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ sjunkit till 0.27, då det för $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ännu utgör 0.31. Av de tre nitraten har $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ från och med konc. $m = 0.01$ de lägsta värdena på akt. koeff. och de avtaga därtill avsevärt med stigande salthalt. Vid $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -lösningarna uppträder ett minimivärde mellan 1- och 4-n lösningar. För $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -lösningarna är γ ej beräknat för högre konc. än ungef. 2-n och bariumnitrats svårloslighet sätter en gräns för γ -värdena vid 0.5-n lösning.

I jämförelse med nitraten hava kloriderna något högre γ' -värden för lösningar av medelkoncentration. Bland dessa har även SrCl_2 de högsta aktivitetskoefficienterna och BaCl_2 de lägsta. Hos det förra och hos CaCl_2 uppträda minimivärden mellan konc. $m = 0.1$ och $m = 1$. Däremot synes bariumkloridens γ' -värde avtaga åtminstone till 2.7-n lösning.

Ifrågavarande lösningars *inre friktion* har undersökts av *Wagner*³⁾ vid 25° över koncentrationsområdet 1- till 1/8-n. Av kloriderna har BaCl_2 den lägsta och CaCl_2 den högsta viskositeten. Motsvarande nitrat hava genomgående lägre η -värden än kloriderna. Med stigande koncentration synes fluiditeten avtaga mest hos kalciumnitrats.

Några här utförda bestämningar över kalcium- och bariumkloridens viskositet vid 20° gävo följande värden: n är lösningens ekv. normalitet, sp. v. specifika vikten och η den relativa inre friktionskoefficienten.

BaCl ₂			CaCl ₂		
n	sp.v.	η	n	sp.v.	η
0.05	1.0026	1.008	0.05	1.0013	1.011
0.1	1.0076	1.015	0.1	1.0033	1.018
0.2	1.0167	1.023	0.2	1.0085	1.033
1	1.0891	1.126	1	1.0464	1.167
2	1.1772	1.275	2	1.0924	1.351

Även dessa försök utvisa, att bariumkloridlösningarna hava större fluiditet än motsvarande kalciumkloridlösningar.

Uppgifterna angående *hydratationsgraden* variera i hög grad. För 1-n lösningar anger *Remy* talen $\text{Ca}'' = 12.1$; $\text{Sr}'' = 7.7$ och $\text{Ba}'' = 4.5$ beräknade ur överföringstal samt ur ionrörligheterna

²⁾ Phys. Chem. Tabl. II Erg. Bd. 1114—1128. 1931.

³⁾ Z. f. phys. Chem. 5, 31. 1890.

för oändlig utspädning $\text{Ca}'' = 35$; $\text{Sr}'' = 35$ och $\text{Ba}'' = 27$. Enligt samma beräkningssätt erhålles *Gapon* för oändlig utspädning $\text{Ca}'' = 9$; $\text{Sr}'' = 9$ och $\text{Ba}'' = 8$.

Om ock undersökningarna på detta område lämnat mycket osäkra och från varandra avvikande resultat, förefaller det dock, som om ifrågavarande ioner vore ungef. lika hydratiserade, Ba -ionen möjligen i något lägre grad än de två andra.

Salterna äro ej i nämnvärd grad *hydrolyserade* ej heller föreligger tendens till *komplexbildning*.

Värdena på dessa saltlösningars *utspädningsvärme* äro, för här ifrågavarande koncentrationer, positiva hos kloriderna, negativa hos nitraten. Vid utspädning av t. ex. 1 mol. CaCl_2 löst i 10 mol H_2O till 50 mol H_2O erhöles *Thomsen*⁴⁾ 2225 cal och vid utspädning till 200 mol. 3515 cal. De övriga lösningarnas värmetoningar äro lägre och torde ej inverka störande på diffusionsförloppet, utom möjligen strontiumnitrats, vars utspädningsvärme stiger till — 2366 cal. för 200 mol. H_2O .

Diffusionsbestämningarna.

Här ifrågavarande saltlösningars diffusion har endast i ringa grad tidigare undersökts. Om man fränser *Nisizawas*⁵⁾ försök att bestämma en hel del substansers, bland dem barium- och kalciumkloridens, diffusionshastigheter med tillhjälp av en metod baserad på mätning av salthalten med små areometrar och de bestämningar, som utförts av *Mann*⁶⁾ över bariumkloridens diff. i 2 % agaragar samt *Janders* och *Winklers*⁷⁾ över utspädda bariumkloridlösningars diffusionshastighet i utspädd saltsyra, så föreligga, vad dessa salters fria hydrodiffusion vidkommer, endast *Schuhmeisters*⁸⁾ bestämning av D -värdet för 2-n CaCl_2 , $D = 0.68 \text{ cm}^2/\text{dygn}$ vid 10°, och *Scheffers*⁹⁾ för 2.4-n och 0.33-n BaCl_2 -lösningar vid 8°, $D = 0.66$ - resp. $0.65 \text{ cm}^2/\text{dygn}$, samt för något olika konc. CaCl_2 -lösningar vid ungef. 9° med diff. koefficienter 0.68-a' 0.70 cm^2/dygn .

I det följande redogöres för resultaten av diffusionsmätningar med olika koncentrerade lösningar av de nämnda sex salten som bottenlager i diffusionscyldrarna. Försöken utfördes därtill vid tre olika värmegrader 11° a' 12°; 20° a' 21° och 25° a' 26°. Därigenom kunde man erhålla ett visst begrepp om såväl koncentrationens som temperaturens inflytande på diffusionsförloppet. Den experimentella metoden och beräkningen av koef-

⁴⁾ Thermochemistry p. 86—87. 1908.

⁵⁾ Centralbl. II. 2302. 1932.

⁶⁾ Pr. Roy. Soc. A. 105, 277. 1924.

⁷⁾ Z. f. phys. Chem. A. 149, 97. 1913.

⁸⁾ Wien, sitz. Ber. 79. II, 603. 1879.

⁹⁾ Z. f. phys. Chem. 2, 390. 1888.

ficienterna voro desamma, som av mig använts vid alla tidigare diffusionsmätningar. Analyserna av salthalten i de fyra lagren utfördes i allmänhet med tillhjälp av refraktometer och interferometer. Vid CaCl_2 -lösningarna användes parallellt härmed även argentometrisk titrering efter tillsats av natriumacetat i överskott.

Då de enskilda experimentens antal är mycket stort, de hava nämligen under flera år småningom utförts av några av mina elever, och omfatta bl. an. en hel del parallelförsök, och då vid tidigare diffusionsundersökningar med liknande elektrolyter¹⁰⁾ lämnats utförliga redogörelser även för de enskilda försöken, så anföras i efterföljande tabeller endast slutresultaten av ett antal experiment alla omräknade till 20°. Av dem har slutligen bildats medeltalsvärden, enligt vilka diffusionskurvorna uppritats med koefficienterna som ordinator och koncentrationerna, de påfyllda bottenlagrens, som abskissor.

Vad temperaturens inflytande vidkommer, så erhöles koefficienter, vilka varierade mellan 0.027 och 0.030. I de flesta fall blev värdet 0.028, vilket i allmänhet användes för omräkningen till 20°. I efterföljande tabeller beteckna: n den påtappade lösningens ekv. normalitet och D_{20}° de ur experimenten vid tidigare anförda tre värmegrader till 20° omräknade värdena på diffusionskoefficienterna uttryckta i cm^2/dygn . I kolumnen mest till höger anföras deras medeltal. $D_{\infty 20}^\circ$ är det enligt *Nernst's* formel för oändlig utspädning beräknade värdet vid 20°. Såsom av tabellerna framgår, har i de flesta fall resultatet av fem experiment medtagits.

CaCl_2 .

$D_{\infty 20}^\circ = 1.294$

n	D_{20}°					Medeltal
0.1	0.892;	0.900;	0.904;	0.886;	0.896	0.896
0.25	0.891;	0.860;	0.870;	0.873;	0.893	0.877
0.5	0.871;	0.864;	0.864;	0.871;	0.865	0.867
1.0	0.859;	0.866;	0.845;	0.841;	0.853	0.853
2.0	0.845;	0.853;	0.861;	0.853;	0.848	0.852
3.0	0.865;	0.856;	0.863;	0.858;	0.865	0.861

SrCl_2 .

$D_{\infty 20}^\circ = 1.294$.

n	D_{20}°					Medeltal
0.1	0.911;	0.892;	0.891;	0.900;	0.898	0.898
0.25	0.875;	0.878;	0.863;	0.870;	0.878	0.873
0.5	0.864;	0.871;	0.856;	0.878;	0.844	0.862
1.0	0.848;	0.852;	0.868;	0.840;	0.846	0.851
2.0	0.840;	0.842;	0.860;	0.849;	0.868	0.852

BaCl_2 .

$D_{\infty 20}^\circ = 1.349$.

n	D_{20}°				Medeltal	
0.1	0.897;	0.892;	0.900;	0.891;	0.888	0.894
0.25	0.896;	0.869;	0.872;	0.891;	0.875	0.880
0.5	0.877;	0.863;	0.870;			0.870
1.0	0.857;	0.873;	0.860;	0.849;	0.874	0.863
2.0	0.863;	0.873;	0.869;	0.858;		0.865

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

$D_{\infty 20}^\circ = 1.260$.

n	D_{20}°				Medeltal	
0.1	0.858;	0.855;	0.861;	0.858;	0.860	0.858
0.25	0.832;	0.843;	0.840;	0.829		0.836
0.5	0.816;	0.828;	0.809;	0.833;	0.801	0.817
1.0	0.810;	0.805;	0.824;	0.790;	0.810	0.807
2.0	0.785;	0.776;	0.785;	0.790		0.784
3.0	0.765;	0.775;	0.768;	0.770		0.770
4.0	0.765;	0.760;	0.770;			0.765
6.0	0.737;	0.745;	0.748;	0.745;	0.750	0.745

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

$D_{\infty 20}^\circ = 1.260$.

n	D_{20}°				Medeltal	
0.1	0.841;	0.847;	0.836;	0.838;	0.830	0.838
0.25	0.830;	0.816;	0.823;	0.822;	0.827	0.823
0.5	0.800;	0.803;	0.790;	0.800;	0.822	0.802
1.0	0.781;	0.775;	0.790;	0.762;		0.777
2.0	0.736;	0.725;	0.750;	0.744;	0.733	0.738
3.0	0.719;	0.715;	0.709;	0.720;		0.716

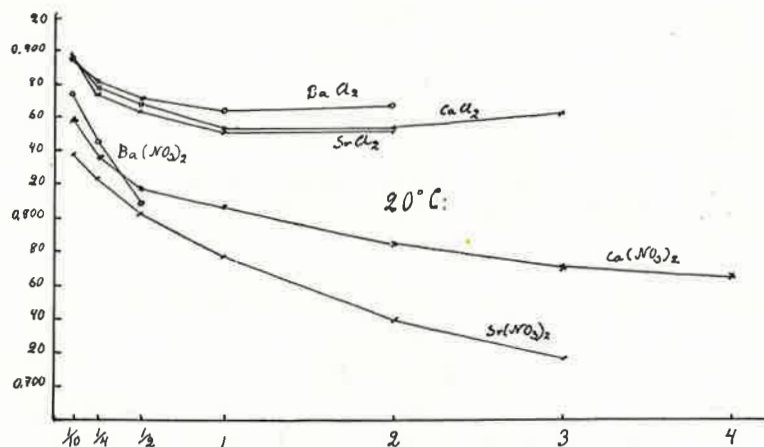
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

$D_{\infty 20}^\circ = 1.313$.

n	D_{20}°				Medeltal	
0.1	0.885;	0.866;	0.872;	0.875		0.875
0.25	0.854;	0.835;	0.843;	0.846;	0.850	0.845
0.5	0.808;	0.820;	0.800;	0.804;	0.814	0.809

Av ovanstående framgår, att de ur fem försök för en viss konc. av ifrågavarande salt till samma temperatur 20° omräknade diff. koefficienterna ej i högre grad skilja sig från varandra, ty de största differenserna utgöra endast någon procent. Härvid bör dock nämnas, att bland de utförda experimenten vissa lämnat avsevärt, ända till 10 %, från varandra avvikande värden, tydligen beroende på försöksfel.

¹⁰⁾ Denna tidskrift. Årg. 1934, —35, —36 och —37.



Resultaten, medeltalen av D-värdena och kurvorna, utvisa att kloriderna av Ca, Sr och Ba hava något större diffusionshastighet än nitraten, isynnerhet i mera koncentrerade lösningar, beroende av klorionens större rörlighet och kloridernas något högre aktivitetskoefficienter, vilka senare med stigande koncentration avtaga starkare hos nitraten. Därtill kommer nitraternas negativa utspädningsvärme, som i viss mån sänker diffusionshastigheten, isynnerhet i koncentrerade lösningar, varför diffusibilitetens avtagande med stigande saltkoncentration här blir större än hos kloriderna, vilkas utspädningsvärme är positivt.

Vad speciellt kloriderna vidkomma, finner man, att de alla tre i huvudsak utvisa samma diffusibilitet. De 0.1-normala lösningarna hava praktiskt taget samma diffusionskoefficient i medeltal 0.896 vid 20°. För mera koncentrerade lösningar framträder hos BaCl₂ något högre talvärden, troligen som en följd av Ba-ionens större rörlighet och motsvarande lösningars lägre viskositet än de båda övrigas, vilka i avseende å såväl ion-rörlighet som η -värden i huvudsak överensstämja sinsemellan. Inom koncentrationsområdet 0.5 till 2.0-n lösningar synas minimivärden uppträda hos alla tre kloridernas aktivitetskoefficienter¹¹⁾, vilket även i viss mån framträder vid diffusionen, i ty att kloridernas D-värden för 2- och 3-n lösningar äro något större än för 1-n.

Omräknas resultaten av de av *Schuhmeister*¹¹⁾ och *Scheffer*¹¹⁾ tidigare utförda diffusionsexperimenten vid 8°—10° med kalcium- och bariumkloridlösningar till 20° med de av mig använda temperaturkoefficienterna 0.027 för CaCl₂ och 0.028 för BaCl₂, blir *Schuhmeisters* värde för 2-n lösning ($D = 0.68 \text{ cm}^2/\text{dygn}$

¹¹⁾ L. c.

för 10°) $D = 0.863$ - och *Scheffers* för olika konc. CaCl₂-lösningar, (försöken utfördes vid ungef. 9°), 0.903- till 0.877 cm^2/dygn , vilka tal överensstämja vad storleken vidkommer med dem jag funnit. Även *Scheffers* D-värden för 2.4-n till 0.33-n BaCl₂-lösningar vid 8°, 0.66- resp. 0.65-, bliva omräknade till 20° 0.882- resp. 0.868-, sålunda av samma storlek som de nu funna 0.866 till 0.895 cm^2/dygn . Den enda skillnaden är, att *Scheffer* anför ett lägre värde för den mera utspädda lösningen.

Diffusionskoefficienterna för de tre metallernas nitrater avvika något mera från varandra än kloridernas, men även här utvisar Ba(NO₃)₂ för de mest utspädda 0.1-n och 0.25-n lösningarna större diffusibilitet än de två övriga i enlighet med Ba-ionens större rörlighet och lägre hydratation. På grund av saltets svåröslighet kunde dock ej högre konc. användas än 0.5- ekv. normal lösning. Man finner emellertid, att D-värdet starkt avtager med stigande koncentration, så att det redan för 0.5-n lösning understiger detsamma för Ca(NO₃)₂. Men på samma sätt förhåller det sig även med aktivitetskoefficienten, ledningsförmågan och diss. graden. Alla tre avtaga starkare hos Ba(NO₃)₂-lösningarna. Från t. ex. 0.02-n till 0.2-n lösningar har γ' -värdet för Ca(NO₃)₂ avtagit från 0.71 till 0.48, men för Ba(NO₃)₂ har det nedgått till 0.41 från 0.70. Den mest konc. Ba(NO₃)₂-lösning, 0.4-n, för vilken aktiviteten beräknats, har $\gamma' = 0.31$. Så lågt värde erhålles för Ca(NO₃)₂ först vid 2-n lösning. För 1-n lösning hava Sr- och Ca-nitrat samma γ' -värde nämligen 0.34, men för 2-n utvisar Sr-nitrat ett lägre värde $\gamma' = 0.27$.

Även den elektrolytiska ledningsförmågan och dissociationsgraden avtaga med stigande konc. starkare hos bariumnitratet än hos de båda andra. Under det Δ -värdena äro högst hos Ba(NO₃)₂-lösningarna inom konc. intervallen 0.001-n till 0.01-n, bliva de därefter lägre än hos både Ca- och Sr(NO₃)₂, och av de två senare har åter kalciumnitratet en såväl större ledningsförmåga som dissociationsgrad än strontiumnitratet. Vid motsvarande salthalt är även viskositeten hos Sr(NO₃)₂-lösningarna något större än hos de två andra, av vilka åter Ba(NO₃)₂-lösningarnas är lägst.

Strontiumnitratlösningarnas negativa utspädningsvärme är större än t. ex. bariumnitratets, vilket även i sin mån sänker diffusionshastigheten för det förra saltet i konc. lösningar. Sålunda erhöill *Thomsen*¹²⁾ vid utspädning av en lösning innehållande 1 mol. Sr(NO₃)₂ i 20 mol. H₂O till 50 mol. H₂O — 1263 cal. och vid utspädning till 200 mol. — 2366 cal. *Bishop*¹³⁾ åter anför, att vid utspädning av en lösning innehållande 0.705 mol. Ba(NO₃)₂ på 1000 gr H₂O till 0.137 mol. per 1000 gr erhålles endast — 450 cal.

¹²⁾ Thermochemistry p. 86. 1908.

¹³⁾ Phys. Rev. 26, 174. 1908.

Med här anförda omständigheter överensstämma sålunda de erhållna resultaten av diffusionsförsöken i huvudsak.

En jämförelse mellan värdena på diffusionskoefficienterna för kloriderna och nitraten av Ca, Sr och Ba och desamma för motsvarande salter av andra tvåvärda element som Mg, Mn, Zn, Cd, Cu, Ni o. s. v.¹⁴⁾ visar att de förstnämnda hava vid samma temperatur och för samma koncentration av det påfyllda bottenlagret betydligt högre diffusionskoefficienter än de senare. Detta är en naturlig följd av jordalkalimetallernas starkt elektropositiva karaktär och av deras kationers större rörlighet. Denna är ju särskilt hög för Ba-ionen nämligen 55 vid 18°. Endast för starkt koncentrerade nitratlösningar kunna D-värdena för Ca- och Sr(NO₃)₂ bliva lika med eller t. o. m. understiga dem för andra tvåvärda elements nitrat. Men vid höga koncentrationer blir diffusionshastigheten ofta beroende av störingar som utspädningsvärme, komplexbildningar o. d. med åtföljande avvikelser från en allmän regel.

Univ. fys.kem. laboratorium. Helsingfors.

Referat.

Verf. berichtet über die Resultate einer Untersuchung betreffend »Die freie Hydrodiffusion der Chloride und Nitrate des Calciums, Strontiums und Bariums». Die Messungen wurden bei drei verschiedenen Wärmegraden 11°—12°, 20°—21° und 25°—26° ausgeführt, und die dabei gefundene Diffusionskoeffizienten sind mit den aus den Versuchen erhaltenen Temperaturkoeffizienten zu 20° ungerechnet (Tab. S 62—63). Die Resultate sind auf Grund anderer phys. chem. Eigenschaften dieser Lösungen diskutiert worden und mit früher bestimmten Diffusionskoeffizienten der Chloride und Nitrate anderer zweiwertigen Metalle verglichen.

¹⁴⁾ Denna tidskrift. Årg. 1934, —35, —36 och —37.

Ytstruktur och molekylstorlek.

Av Per Ekwall.

Föredrag hållet vid Finska Kemistsamfundets årsmöte den 10 dec. 1937.

År 1932 belönades den amerikanske forskaren Irving Langmuir med Nobelpriset i kemi för sina upptäckter och undersökningar inom ytkemien. Ytkemien hade därintills utvecklats rätt mycket i skymundan och dess resultat hade knappast trängt ut till den stora mängden av kemister, vilka, om de överhuvudtaget haft kännedom om ytkemiens existens, snarast uppfattat densamma som en mycket exklusiv vetenskapsgrän, utan allmänna betydelse. Detta förhållande är lätt att förstå. I jämförelse med de stora materiemängder, som finnas inne i de homogena faserna, och vilka av naturliga skäl fångat kemiens huvudinnes, äro de substanskvantiteter, vilka befinna sig i fasernas ytskikt oftast försvinnande små, och bliva därför lätt obeaktade. Under de senast förflutna fem åren har ytkemien och dess problem likväl på ett helt annat sätt än förr ryckts in i kemisternas medvetande. Det torde stå klart för envar, att ytkemien icke blott lämnat värdefulla bidrag till lösandet av flera allmänna kemiska problem, utan även anknyter till många andra specialområden såsom organisk kemi, biokemi, elektrokemi, och naturligtvis till kolloidkemi samt att den kan bidra till lösandet av problem inom dessa. Även mellan den tekniska kemien och ytkemien finnas talrika beröringspunkter; överallt där tekniken arbetar med heterogent material, vare sig det är fråga om cellulosa och pappersfabrikation, malmupparbetning enligt flotationsmetoder, eller om genomförandet av tekniskt betydelsefulla reaktioner med tillhjälp av heterogen katalys, så spela ytkemiska fenomen en större eller mindre roll. Det avsnitt av ytkemien som kvällens föredrag behandlar, berör ett av dennas centrala problem, frågan om anordningen av den materie, som befinner sig i fasgränserna. I anslutning härtill kommer jag att i korthet redogöra för bestämningen av molekylers storlek med tillhjälp av ytkemiska metoder.

Den franska forskaren Marcelin har beskrivit följande enkla men instruktiva försök: Av en tunn glimmerplatta utskäres en liten ramformad tingest, slutet på tre sidor och öppen på en. (Fig. 1.) Ramen bringas att flyta på en ren vattenyta. In i

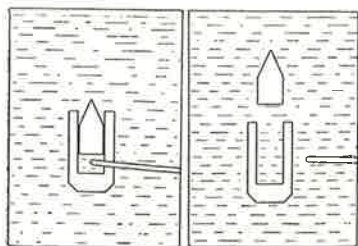


Fig. 1.

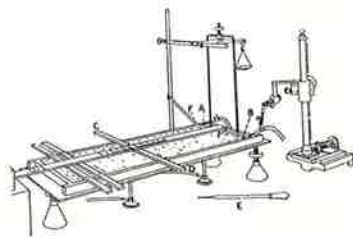


Fig. 2.

ramen placeras en liten glimmerskiva, just så stor att den fritt kan röra sig in och ut. Då vattenytan inne i ramen beröres med en glasstav infettad med t. ex. oljesyra, så får man bevittna, hurusom den lösa proppen slungas ut, liksom skjuten ur en kanon. Den minimala mängd oljesyra, som bringats över på vattenytan breder ut sig och skjuter därvid ytkanonens projektil framför sig.

Ikke alla olösliga substanser spridas på detta sätt frivilligt över en vattenyta. För att detta skall ske, måste attraktionen mellan substansens molekyler och vattnets molekyler vara större än mellan substansmolekylerna sinsemellan. Detta kan vara fallet blott om substansens molekyler innehålla någon hydrofil grupp såsom — COOH, — OH, — CHO, — CN, — NH₂, CONH₂. Med ett paraffinkolväte lyckas försöket icke, men väl med en hel del högmolekylära paraffinderivat innehållande någon av de nämnda hydrofila grupperna. I det följande komma vi enbart att sysselsätta oss med substanser vilkas molekyler äro »polära» i den mening att de utom en kolväterest, som icke har frändskap till vatten, innehålla någon hydrofil, vattenälskande grupp. Beroende på hur stor kolväteresten är dominera antingen de hydrofoba eller hydrofila egenskaperna och beroende härpå kommer substansen att vara mera eller mindre svårlöslig; även i den mest svårlösliga förening bibehålla dock de hydrofila grupperna sin frändskap till vattnet.

Det utbredningstryck med vilket oljesyran och andra liknande ämnen verka på ytkanonens projektil, då de sträva att sprida sig över vattenytan, kan lätt mätas med en av Langmuir konstruerad apparat. (Fig. 2.) Densamma består av ett rektangulärt tråg till bräddarna fyllt med vatten. På denna väl rengjorda vattenyta får den substans, vars yttryck skall mätas, breda ut sig. Den yta som står till substansens förfogande begränsas i trågets ena ända av en rörlig barriär, AB, (t. ex. av glas överdraget med paraffin) som simmar på vattenytan, och som samtidigt är upphängd vid en våganordning. Substansen i ytan strävar att breda ut sig över största möjliga yta och där-

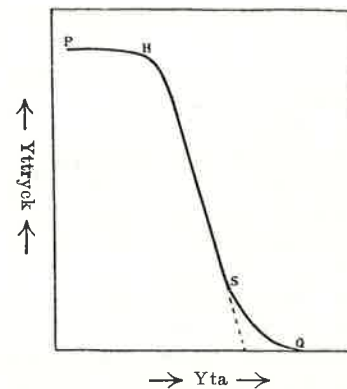


Fig. 3.

vid förskjutes den rörliga barriären ur sitt viloläge. Detta kan förhindras, genom att vågskålen vid vågbalkens ena ände belastas så mycket, att barriären hålles på sin ursprungliga plats. På så sätt kan man direkt mäta den kraft, varmed substansen verkar på barriären. Genom förskjutning av en annan flyttbar barriär, CD, kan den yta, som står till substansens förfogande minskas eller förstöras, och på så sätt är det möjligt att utröna sambandet mellan storleken hos den yta över vilken substansen brett ut sig och yttryckets storlek.

Om substansen i ytskiktet har till sitt förfogande en mycket stor yta, så är dess utbredningstryck lågt; med Langmuirs första ytvågskonstruktion kunde mycket låga yttryck överhuvudtaget icke inregistreras. Först då substansen pressats ihop inom en viss yta börjar yttrycket stiga (se Fig. 3.), till en början långsamt (QS), men så allt hastigare så att slutligen även en obetydlig minskning av ytan åtföljes av en stark ökning i yttrycket (SH). Substansens molekyler ligga påtagligen nu mycket nära varandra i ytskiktet och därav följer det starka motståndet mot ytterligare kompression. Om man känner den substansmängd, som spritts ut på ytan, och mäter upp den yta som substansen intar, så är det lätt att beräkna den yta, som kommer på varje enskild molekyl i ytskiktet.

$$\frac{\text{Ytans storlek}}{\text{Substansens mängd}} \cdot \frac{M}{N} = \text{Ytan per molekyl}$$

(M = substansens molekylarvikt, N = Avogadros tal)

Ytskiktets tjocklek kan beräknas på ett lika enkelt sätt, om man blott känner substansens specifika vikt (d)

$$\frac{\text{Substansens mängd}}{d \cdot (\text{Ytans storlek})} = \text{Ytskiktets tjocklek}$$

Redan vid Langmuirs första mätningar visade det sig, att i det komprimerade ytskiktet (SH i fig. 3), alla undersökta föreningar av de mättade fettsyroras homologa serie upptaga samma yta per molekyl (ca $20 \cdot 10^{-16}$ cm²), oberoende av kolvätekedjans längd. Detta är möjligt blott, om alla fettsyremolekyler äro m. l. m. lodrätt och sinsemellan parallellt anordnade i ytskiktet. Den beräknade ytan per molekyl bör då bliva lika med kolvätekedjans tvärsnitt, vilket ju är lika stort för alla fettsyror. Om molekylerna äro anordnade på detta sätt, måste emellertid ytskiktets tjocklek vara större ju längre molekylens kolväteked är. Detta visade sig också vara fallet; tjockleken växer regelbundet med antalet kolatomer i molekyl. Tjockleken befanns emellertid vara av storleksordningen 10^{-8} cm; d. v. s. av molekylära dimensioner. Härav drog Langmuir slutsatsen att substansskiktet i ytan består av blott ett enda molekyllager. Det tvärsnitt och de längder som Langmuir på detta enkla och direkta sätt uppmätte för de mättade fettsyroras molekyler stämma f. ö. väl överens med de molekyldimensioner som man senare funnit genom röntgenundersökning av samma substansers kristaller. Liknande förhållanden påträffades i ytskikt innehållande substanser från alkoholernas, aminernas, m. fl. långkedjade paraffinkolväte-derivats homologa serier.

De tätt packade ytskikten bestå alltså blott av ett enda molekyllager. I detta äro molekylerna tätt packade och ordnade så att de hydrofila ändgrupperna äro förankrade i vattenytan, medan de långa, sinsemellan parallella kolvätekedjorna äro riktade m. l. m. lodrätt uppåt. Dylika ytskikt äro närmast att förlikna vid tvådimensionella kristaller. Inom desamma kan man egentligen särskilja två olika lager: innerst mot vattnet ett lager av polära grupper, och ovanför detta mot luften ett betydligt tjockare lager helt och hållet bestående av CH₂-grupper. Då man försöker sammanpressa ett dylikt ytskikt ytterligare, så bryts det sönder och två eller flera molekyllager skjutas över varandra.

Med Langmuirs ursprungliga ytvåg kunde yttryck ned till ca 0.1 dyn/cm mätas. Senare ha, dels Adam, dels Marcelin förfinat metodiken, bl. a. genom att fästa vågbarriären AB (fig. 2) vid en torsionstråd i stället för vid en vanlig vågbalk, varigenom känsligheten bringats ned till 0.01 dyn/cm (enl. uppgift i vissa fall ned till 0.001 dyn/cm). Den senaste ytvågskonstruktionen, gjord av en holländsk forskare Philippi är avbildad i fig. 4. Vågbarriären C är här åter fäst vid en vågbalk, men yttrycket kompenseras i detta fall på elektrisk väg. Det hela är med en del tillsatsapparatur helt inneslutet i en låda, och kan betjänas utifrån, utan att den yttre luften får tillfälle att påverka ytskiktet. Med tillhjälp av dessa nyare noggranna ytvågar har

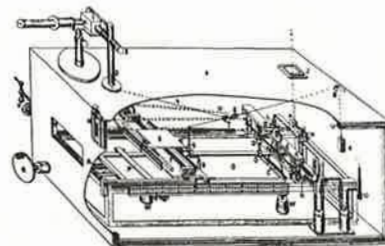


Fig. 4.

sambandet mellan yta och yttryck vid mindre stark kompression (avsnittet SQ i fig. 3) noggrannt studerats av flera forskare, främst Adam.

Jag skall försöka redogöra för F-A-kurvans förlopp med ledning av en schematisk framställning, som givits av Langmuir (Fig. 5). På ordinatan är yttrycket F utsatt i dyn/cm och på abskissan storleken av den yta A i Å², som står till en molekyls förfogande. Det tätt packade tillstånd hos ytskiktet, som vi hittills talat om karaktäriseras av kurvstycket HG; vid H bryts det monomolekylära skiktet sönder. Då den yta som står till ytsubstansens förfogande försiktigt ökas, så upphör yttrycket förr eller senare att sjunka längs den räta linjen HA och från och med en punkt G avtar detsamma långsammare, nu följande t. ex. det ävenledes rätlinjiga kurvstråket GB. Snart lämnas, också detta kurvstråk och FA kurvan visar en allt långsammare fallande tendens, RJ. Då ytan per molekyl nått en viss storlek t. ex. den dubbla av den, som substansen intog i det komprimerade tillståndet, uppträder emellertid en plötslig knick i kurvan (J) och yttrycket avtar därpå åter snabbt med växande ytutrymme, JM. Från och med punkten M till N kommer så ett horisontellt område, d. v. s. yttrycket förblir konstant, i trots av att ytan avsevärt förstoras. Slutligen kommer ett sista avsnitt, NL, inom vilket yttrycket åter förändras med ytan och detta fortfar av allt att döma ända tills yttrycket sjunkit till noll.

De förändringar som inträffa i ett ytskikt, då substansen i detsamma får tillfälle att expandera äro alltså rätt komplicerade. Alla substansers yttryck-kurvor genomlöpa dock icke alla här avbildade avsnitt, och likaså kan kurvan för en och samma substans vara olika vid olika temperaturer. Detta gäller framför allt avsnittet GRJM. Temperaturen betydelse framgår t. ex. av kurvorna i fig. 6 som framställa just detta avsnitt för ytskikt av myristinsyra vid olika temperaturer. Den djupare liggande orsaken till speciellt dessa förändringar har länge varit föremål för diskussion. För kort tid sedan har emellertid Langmuir utvecklat en teori för ytskikten också inom

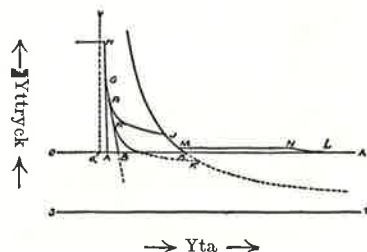


Fig. 5.

detta området och kunnat experimentellt verifiera densamma med ledning av Adams mätningar.

Enligt Langmuirs uppfattning inträffa i korthet följande förändringar i avsnittet GRIM. Då trycket på det komprimerade ytskiktet lättat tillräckligt kan vattenmolekyler tränga in mellan de tätt packade karboxylgrupperna och anlagras vid dem (GR i fig. 5). Ändgrupperna få därigenom ett större tvärsnitt; attraktionskrafterna mellan dem avtaga, men äro oförändrade mellan de långa kolvätekedjorna. Då utrymmet i ytan växer ytterligare kunna emellertid också kedjorna frigöra sig från den intima förbindelse som rått mellan dem i den tvådimensionella kristallen; detta sker inte kontinuerligt, utan så att hopar av molekyler uppkomma, inom vilka molekylerna fortfarande äro lika intimt förenade som förut, men mellan vilka de sammanhållande krafterna äro något mindre. Småningom sönderfalla dock också dessa »miceller» i enskilda molekyler. Såväl molekyelhoparna som de enskilda molekylerna bidra till ytrycket, de senare proportionsvis mera, och så uppkommer i övergångsområdet den allt långsammare fallande F-A-kurvan i avsnittet RJ. I punkten J ha alla miceller försvunnit; sammanhållningen mellan de enskilda molekylerna, är på grund av de starka intermolekylära krafterna dock fortfarande stor och kan väl närmast jämföras med den i en vätska. Ytsubstansen bildar allt ännu ett sammanhängande lager på vattenytan, om också med molekylerna mindre tätt packade än förut och med kolvätekedjornas orientering mer eller mindre upphävd. Detta tillstånd fortfar under det att molekylavstånden växa, tills ytrycket sjunkit till M (fig. 5).

Alla dessa övergångar återfinnas, som sagt, icke hos varje substans. I en del fall uppträder avsnittet RJ alls icke, i andra icke heller JM; i somliga fall får man en direkt övergång från den rätliniga kompressionskurvan till det horisontella avsnittet MN (fig. 5).

Vid mycket låga ytryck börja enskilda molekyler frigöra sig helt och hållet från sambandet med de övriga; det inträder en förgasning inom ytskiktet, d. v. s. det uppkommer en tvådimen-

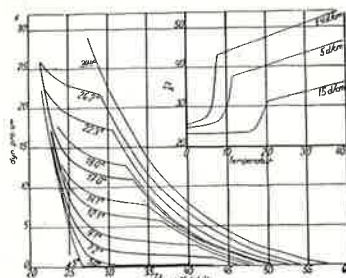


Fig. 6.

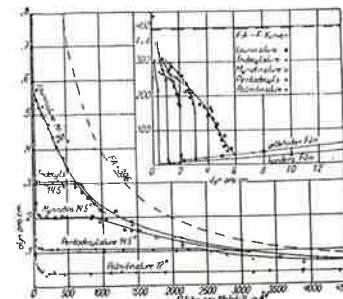


Fig. 7.

sionell gas. Sålänge förgasningsprocessen pågår hålles ytrycket konstant (MN), alldeles som ångtrycket då det är fråga om förgasning inom ett tredimensionellt system. I fig. 7 äro avbildade en samling ytryck-kurvor belysande detta område för ett antal högmolekylära fettsyror. Dessa kurvor påminna osökt om pv-isotermerna för en gas sådan som koldioxid vid dennas kondensation.

I den tvådimensionella gas, som uppkommit äro molekylerna liksom förut förankrade i vattenytan, men fritt rörliga längs denna. För övrigt påminna förhållandena i de tvådimensionella gaserna mycket om dem i vanliga gaser. För sambandet mellan ytryck och yta gäller här en lag $F \cdot A = \text{konst}$, analog med Boyle-Mariottes lag, och temperaturavhängigheten regleras av Gay-Lussacs lag. Ja det är möjligt att realisera gränstillståndsligheten för ideala gaser $FA = RT$ gäller exakt. (R har samma värde som för tredimensionella gaser). Detta är emellertid blott fallet då varje molekyl i ytan har en mycket stor area till sin disposition. Så snart ytsubstansen något sammantränges, uppträda avvikelser; man måste nu använda en tillståndslighet i analogi med den van der Waalska, i vilken dels attraktionen mellan molekylerna, dels dessas egen yta, beaktas.

$$\left(F + \frac{\alpha}{A^2}\right) (A - \beta) = RT$$

I ett avseende skilja sig dock de tre- och de tvådimensionella gaserna från varandra. Medan molekylerna i de förra befinna sig i ideal ordning, så äro molekylerna i den ideala ytgasen orienterade på ett bestämt sätt. Flere fakta tyda nämligen på, att molekylerna i de ideala tvådimensionella gaserna ligga utsträckta i ytan med hela sin längd. De långa kolvätekedjorna äro långt ifrån varandra, och det stabilaste läget i detta fall är det horisontella.

Det viktigaste experimentella beviset för denna orientering

i det gasformiga ytskiktet har man emellertid icke fått genom studiet av de konstgjorda ytskikt av svårslösliga ämnen, som vi t. v. befattat oss med, och vilka ju tillkommit genom att en substans utifrån spritts ut över en vätskeyta. I ytan av lösningar innehållande s. k. ytaktiva ämnen uppkomma som känt monomolekylära skikt av sig själva, genom anrikning av substans inifrån lösningen. Ett löst ämne anrikas enligt Gibbs desto mera i lösningens yta, ju mera detsamma sänker ytspänningen. Sedan gammalt var det känt att ytaktiviteten stiger snabbt och regelbundet med molekylarstorleken inom en homolog serie. Sålunda är t. ex. smörsyran, ca 3.4 ggr ytaktivare än propionsyran och valeriansyran i sin tur ca 3.4 ggr mera ytaktiv än smörsyran o. s. v. Denna s. k. Traubeska regel är, enl. vad Langmuir visat, ett uttryck för att adsorptionsarbetet stiger med ett bestämt belopp för varje CH₂-grupp som finnes i molekylens kolvätekedja; alla CH₂-grupper i de adsorberade molekylerna måste därför befinna sig i samma läge till lösningens yta och detta är fallet blott om molekylerna ligga med hela sin längd i ytan. Då ytkoncentrationen växer och molekylerna i ytskiktet tvingas ihop inom en trängre yta, uppkommer trängsel och molekylerna torde då så småningom tvingas upp i m. l. m. lodrätt ställning.

Med tillhjälp av Gibbs adsorptionslikhet:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

Γ = mängden adsorberad substans per cm² yta.

c = koncentrationen eller riktigare aktiviteten av det ytaktiva ämnet i lösningen.

σ = ytspänningen

är det möjligt att beräkna mängden ytaktiv substans i ytskiktet. Härur fås storleken av den yta A , som står till förfogande per molekyl. Yttrycket är lika med ytspänningssänkning

$$F = \sigma_{aq} - \sigma_{lösn.}$$

När man med ledning av dessa värden ritat upp liknande F — A diagram som för de konstgjorda ytskikten så finner man kurvor, som påminna om de tvådimensionella gasernas. I enstaka fall, där det varit möjligt att undersöka samma substans enligt båda metoderna, ha fullkomligt identiska kurvor erhållits. Denna utomordentliga överensstämmelse framgår t. ex. av fig. 8, i vilken sambandet mellan produkten FA och F åskådliggöres för ett antal fettsyror. Så länge substansen i ytskiktet är i det ideala gastillståndet, bör likheten $FA = RT$ gälla, d. v. s. produkten $F \cdot A$ vara konstant. Detta är fallet blott för de lågmolekylära fettsyrorna upp till valeriansyra och även för dem blott vid låg ytkoncentration. För alla högre syror uppträda avvikelser

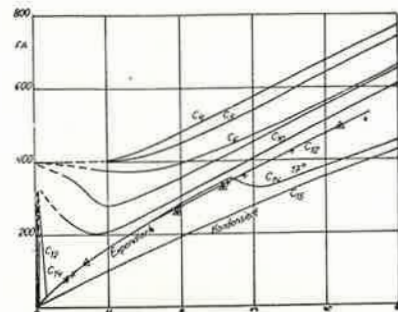


Fig. 8.

i likhet med dem hos reala gaser. Dessa avvikelser från det ideala gastillståndet tillväxa allteftersom molekylernas kolvätekedjor bliva längre och som en följd härav attraktionen mellan dem växer; samtidigt blir den yta, som en molekyl täcker, större. Laurinsyrans FA — F kurva (C_{12}) har upptagits med båda metoderna. Någon principiell skillnad mellan de konstgjorda ytskikten och de naturliga adsorptionsskikten finnes alltså icke.

De hittills beskrivna resultaten ha uppnåtts genom undersökning av ytskiktens mekaniska egenskaper. Men även andra metoder dels elektriska, dels optiska, finnas för utforskandet av de tvådimensionella systemen.

En elektrod bestående av en liten metalltråd, överdragen med något radioaktivt ämne anbringas tätt över den vätskeyta som skall undersökas. Den radioaktiva strålningen gör luften ledande mellan elektroden och ytan (9 i fig. 4). En kalomelektrod (10) ställes i förbindelse med det inre av vätskan. Potentialskillnaden mellan dessa båda elektroder mätes. Dess storlek avhänger av potentialsprånget i gränsen vätska/luft. Om en substans sprids ut över vätskeytan förändras detta potentialsprång och därigenom den uppmätta potentialskillnaden. Då ytsubstansen komprimeras eller får utvidga sig inträffa även karaktäristiska förändringar. Dessa bero i första hand av koncentrationen och ställningen av ytsubstansens polära ändgrupper, men i andra hand även av förekomsten och orienteringen av vattendipoler i ytskiktet och ioner i lösningen inunder. Kombinerade med ytvägsundersökningar ge ytpotentialmätningarna värdefulla bidrag till kännedomen om ytskiktets struktur. Grundläggande undersökningar med denna metod ha utförts av Guyot, Frumkin, Schulman, Rideal o. Hughes samt Adam och Harding. Genom att bestämma potentialen vid olika delar av ytan kan man även undersöka om ytskiktet verkligen överallt är likartat. Detta har visat sig vara en nödvändig försiktighetsåtgärd, sedan Zocher och Stiebel genom ultramikroskopisk undersökning av ytskikt (Fig. 9) konstaterat att fall före-

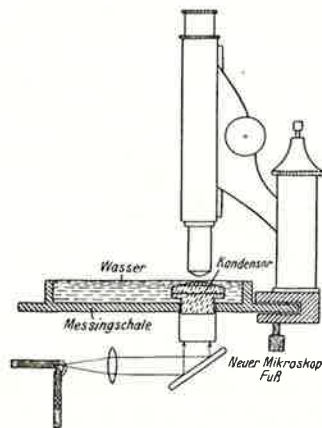


Fig. 9. Ultramikroskopisk anordning för undersökning av ytskikt.

komma, där substansen icke är likformigt utbredd i ett monomolekylärt skikt, men att detta icke kommer till synes vid undersökning med ytvågen.

Slutligen lämnar undersökningen av det från ytan reflekterade ljusets polarisationstillstånd värdefulla upplysningar och framförallt lovar undersökningen av ytskikt med elektronstrålar att leda till intressanta resultat.

Gränsskiktundersökningarna kunna, som av det ovan sagda torde ha framgått, på två skilda vägar leda till en bestämning av molekylernas dimensioner, dels på den direkta väg, som inpressandet av ett ämne i ett tätt packat monomolekylärt skikt med riktade molekyler utgör, dels genom ett studium av det gasformiga tillståndet.

Principen för den förra metoden beskrevs redan i samband med Langmuirs första undersökningar. Det förtjänar kanske att påpekas, att dennes bestämningar av fettsyremolekylernas längd och tvärsnitt utfördes flera år förrän Piper, Müller och Shearer, Trillat m. fl. genom röntgenundersökningar av fettsyrekristaller bestämde dessa molekylers dimensioner. Naturligtvis är röntgenmetoden den exaktare av de två, men ytvågsmetoden leder dock till så pass värdefulla resultat, att den med tiden tillvunnit sig ett allt större intresse.

I praktiken förfar man på följande sätt. Av den substans, som skall undersökas beredes en lösning av känd halt, vanligen i något lättflyktigt lösningsmedel, exempelvis benzol. En känd liten volym härav pipetteras ut på ytvågens vattenyta, där den breder ut sig och lösningsmedlet snart avdunstar. Den monomolekylära ytfilm, som bildats, pressas försiktigt i hop inom en allt mindre yta under ständiga avläsningar av yttryckets storlek. Speciellt den sista delen av kompressionskurvan HG

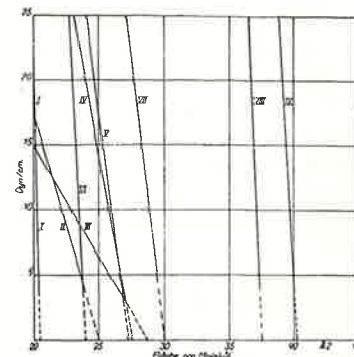


Fig. 10.

i fig. 5 uppmättes noggrant. Den representerar ju det tätt packade tillstånd, man vill bringa substansen i. Genom extrapolation bestämmes det komprimerade ytskiktets storlek för ett tryck lika med noll; detta sker helt enkelt genom att förlänga yttryckkurvan nedåt tills den skär X-axeln.

En samling sådana kurvor äro avbildade i fig. 10 (endast avsnittet HG och i ett par fall även GR från fig. 5 äro utritade). På ordinatan är som vanligt yttrycket $F_{dyn/cm}$ och på abscissan ytan per molekyl i Å^2 utsatt. Den minsta ytan per molekyl, alltså det minsta uppmätta molekyltvärsnittet, ha de substanser som ge F-A-kurvan I. Deras tvärsnitt är 20.5 Å^2 . Till dem höra framfört allt de mättade fettsyrorernas homologa serie, men även ett dussin andra homologa serier med oförgrenade kolvätekedjor; bl. a. de i tabell 1 nämnda.

Tabell 1. Alifatiska föreningar.

R — OH	Alkoholer	} yta per molekyl: 20.5 Å ²
R — COOH	Syror	
R — COOCH ₃	Estrar (metyl-, etyl-)	
R — CONH ₂	Amider	
R — COCH ₃	Metylketoner	
R — NH ₂	Aminer	

20.5 Å^2 anger alltså kolvätekedjornas tvärsnitt. Röntgenundersökningarna ge vid handen att paraffinkolvätekedjans tvärsnitt är 18.4 Å^2 . Överensstämmelsen är ju rätt god, men icke fullständig. Avvikelsen torde bero på att molekylerna i ytskiktet icke stå alldeles lodrätt mot vattenytan, utan med en lutningsvinkel av ca 27° . Också då dessa substanser få kristallisera i tunna skikt på ett plant underlag, ordna sig molekylerna med en viss lutning mot detta.

Triglyceriderna, i vilka de tre förestrade karboxylerna re-

presentera den hydrofila gruppen, uppta en yta av $62 \text{ \AA}^2 = 3 \cdot 20.5 \text{ \AA}^2$, d. v. s. tre gånger kolvätekedjans tvärsnitt.

Om den hydrofila gruppen har ett större tvärsnitt än 20.5 \AA^2 , så kommer detta till synes i molekylen ytbehov. Så är fallet för nitrilerna (R-CN, kurva IV). Dessa taga i anspråk en yta av 27.7 \AA^2 . Icke heller då molekylen tvärsnitt växer, genom att en väteatom ersättes med någon stor atom, kunna molekylerna packas ihop lika tätt som förut (α -bromsyror 27.2 \AA^2 , kurva V).

Då den hydrofila gruppen är fäst vid en benzolring blir substansens ytanspråk större än för alifatiska föreningar.

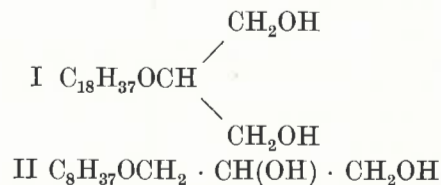
Tabell 2. Aromatiska föreningar.

p — R — $C_6H_4 \cdot OH$	}	yta per molekyl: 24.0 \AA^2
p — R — $C_6H_4 \cdot OCH_3$		
p — R — $C_6H_4 \cdot NH_2$		
p — R — $C_6H_{10} \cdot OH$		
	p-alkylcyklohexanol 30.0 \AA^2	

p-alkylfenoler och andra liknande benzolderivat uppvisa molekyltvärsnittet 24.0 \AA^2 ; detta är benzolringens tvärsnitt. Röntgenundersökningarna leda till det något lägre värdet 21.5 \AA^2 för ett tvärsnitt vinkelrätt mot ringens plan.

Den strukturförändring som inträffar, då benzol övergår i cyklohexanol, kommer till synes i en betydlig ökning av kolväteringens tvärsnitt, från 24.0 \AA^2 till 30.0 \AA^2 , uppmätt hos p-alkylcyklohexanoler.

Man har även använt ytvågsmetoden eller spridningsförfarandet, som det också kallas, till att avgöra konstitutionsfrågor inom den organiska kemien. Detta må belysas med ett exempel. Det hade ej kunnat avgöras om den s. k. batylalkoholen, en oktadecylglycerineter, har en symmetrisk byggnad som i I eller



är osymmetriskt byggd som i II. Adam bestämde genom spridningsförfarandet dess yta per molekyl till 27 \AA^2 . Detta leder till formel II, ty den tidigare undersökta, rätt lika byggda monopalmitinsyreestern $C_{15} \cdot H_{31}COOCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ har ytan 26.3 \AA^2 .

Även betydligt mera komplicerade problem har man försökt lösa. Sålunda hänföra sig kurvorna VIII och IX i fig. 10 till en undersökning av ergosterin och kolesterin. Likaså har man tagit

spridningsmetodiken till hjälp vid utforskandet av andra biokemiskt viktiga substansers, vitaminers och hormoners, konstitution.

Slutligen skall jag nämna ett par ord om de försök, som gjorts, att tränga in på de högpolymera ämnenas svärbearbetade område.

Bland andra ha Katz och Samwel undersökt olika cellulosa-derivat med spridningsmetoden. En del derivat spridas bra, så t. ex. metyl- och etylcellulosa. De ytskikt, som bildas, äro utomordentligt tunna, bl. 4—5 \AA . Genom ultramikroskopisk undersökning har Zocher o. Stiebel senare visat att de äro homogena. Dessa skikt kunna alltså blott vara en hexosrest tjocka och man tvingas alltså till den uppfattningen, att dessa derivat ligga med huvudvalenskedan i hela dess längd utbredd i ytan. Den yta som kommer på varje hexosrest i det tätt packade skiktet är omkr. 60 \AA^2 . Senare har Adam bekräftat dessa resultat. Han undersökte spridningen av cellulosaestrar av fettsyror med ända upp till 18 C-atomer i molekylen. Han synes anse att hexosresterna i dessa fall ligga flata å vattenytan medan de långa kolvätekedjorna äro orienterade m. l. m. vertikalt uppåt. Andra forskare äro emellertid benägna att anse, att huvudvalenskedan intar ett m. l. m. lutande läge, så att de åt olika sidor riktade fettsyrestrarna åtminstone delvis komma att ligga i vattenytan. Vid lika stort ytryck intar nämligen cellulostatristearatet en omkring 2 ggr så stor yta som triacetatet och derivat med endast två företrade OH-grupper per hexosrest uppta alltid en mindre yta än motsvarande tristrar.

Också äggviteämnen ha flerfaldiga gånger undersökts med spridningsförfarandet. Jag skall här omnämna blott den senaste undersökningen. Philippi, vars ytvågskonstruktion avbildats i fig. 4, har undersökt bl. a. ovalbumin, serumalbumin, lactoglobulin och insulin samt funnit att de spridas i homogena ytskikt med en tjocklek av omkring 10 \AA , alltså av molekyllära dimensioner. Genom Svedbergs undersökningar har konstaterats att äggviteämnena i lösning ha molekyler av symmetrisk gestalt och med dimensioner betydligt större än den nämnda. Vid spridningsprocessen måste således gestalten förändras och bliva asymmetrisk; det har visat sig att proteinerna lägga sig med polypeptidkedjan längs vattenytan upptagande en yta som för ett flertal olika äggviteämnen är ca 21.6 \AA^2 per aminosyregrupp, alltså ungefär samma yta som fettsyror m. fl. uppta i ett sammanpressat skikt. Från detta skikt av peptidgrupper, gå sidokedjor ut, sådana med polära grupper huvudsakligen nedåt i vattnet, de opolära grupperna uppåt mot luftsidan; proteinfilmens på vattenytan är alltså enligt Philipphis uppfattning egentligen treskiktad. Mycket intressant är proteinfilmens förhållande vid olika pH. Den isoelektriska punkten återfinnes vid samma pH-värde, så väl då proteinet är utspritt i ytan, som

då det är i lösning. Såväl ytpotentialen som yttrycket undergå karaktäristiska förändringar då den underliggande lösningens pH förändras; dessa bero emellertid icke på någon omorientering inom ytskiktet, utan, enligt vad Philippi kunnat visa, på de elektriska växelverkan mellan filmmolekylerna och motionerna i lösningen intill skiktet. Vid vissa högre pH-värden synes dock en association av molekyler kunna inträffa. Svällningen försiggår liksom för proteiner i tredimensionella system i två stadier och kan helt förklaras på basen av de elektriska förhållandena i och intill skiktet.

Studiet av proteinerna under de förenklade förhållanden som råda i de tvådimensionella systemen, synes alltså kunna kasta ljus över många problem beträffande dessa ämnen i tredimensionella systemen. Av speciellt intresse är att Philippi lyckats anknyta sina försöksresultat till dem som vunnits i Svedbergs laboratorium.

En andra ytkemisk metod att bestämma molekylernas storlek grundar sig på förhållandena i relativt starkt komprimerade tvådimensionella gaser. Gasen följer som sagt här en tillståndslighet liknande den van der Waals'ska. Schofield och Rideal ha föreslagit användandet av följande något enklare formel

$$\frac{F}{X} (A-B) = RT$$

$F = \sigma_{aq} - \sigma_{lös.} =$ ytspänningssänkningen.

$A =$ ytan per mol i ytskiktet.

$B =$ ytbehovet per mol;

$X =$ uttryck för molekylattraktionen.

Med denna formels tillhjälp beräknade de nämnda forskarna ur ytspänningsmätningar i fettsyrelösningar, fettsyremolekylernas ytbehov, $\frac{B}{N}$, d. v. s. dessa molekylers tvärsnitt. De funno, i rätt god överensstämmelse med spridningsmetoden, värdet 24.3 \AA^2 .

Senare ha Kosakewitsch och Uschakowa enligt samma metod beräknat molekyltvärsnittet för ett 40-tal organiska föreningar (icke elektrolyter) och likaså funnit värden som överensstämmer med röntgen- och spridningsmetodernas resultat.

Likaså kom metoden till användning vid en av föredragaren utförd undersökning över ioners ytaktiva egenskaper. Genom densamma visades att alkylerade ammoniumioner äro ytaktiva. Av de i fig. 11 avbildade ytspänningskurvornas rätliniga förlopp vid låga koncentrationer framgår bl. a. att den i ytan adsorberade substansen här bildar en ideal tvådimensionell gas; då koncentrationen tilltar börja emellertid attraktionskrafter mellan molekyler i ytsiktet göra sig gällande, vilket

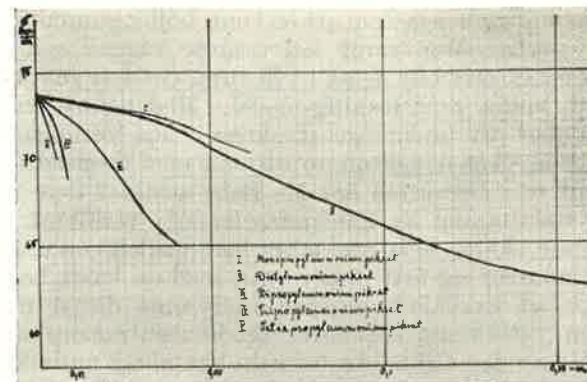


Fig. 11. Ytspänningen i lösningar av alkylerade ammonumpikrater.

kommer till synes i att kurvan böjer sig S-formigt nedåt. Dessa förhållanden komma ännu tydligare till synes i FA-F-kurvorna i fig. 12. Av speciellt intresse är att de symmetriskt byggda tetrapropylammoniumionerna ge upphov till en ideal ytgas upp till betydligt högre ytkoncentrationer än de di- och trisubstituerade ionerna. För dietyll- och dipropylammoniumionerna kunde ur mätningarna beräknas ett molekyltvärsnitt av 45 \AA^2 , alltså ungefär två gånger en alifatisk kolvätekedjas tjocklek. Alkylammoniumionerna äro således vid högre ytkoncentration orienterade med amingruppen nedåt och de båda sinsemellan m. l. m. parallella alkylgrupperna riktade uppåt.

På alla senaste tid ha flera nya metoder för ytsiktens utforskande tillkommit. Sålunda har Mc Bain om konstruerat den Langmuiriska ytvågen så att den numera är användbar även vid undersökning av de naturliga adsorptionsskikten på lösning

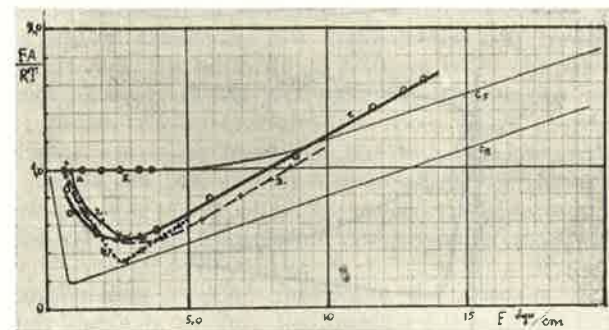


Fig. 12. $\frac{FA}{RT}$ — F kurvor för alkylerade ammonumpikrater.

gar. Detta möjliggöres genom att en tunn böjlig gummimembran fästes vid vågbarriären samt vid trågets väggar och botten, och tråget på så sätt blir delat i två rum, det ena innehållande lösning, det andra rent lösningsmedel. Med denna anordning blir det möjligt att undersöka strukturen hos lösningarnas yt-skikt på ett mycket noggrannare sätt än med de gamla ytspänningsmetoderna. Dessutom har Mc Bain utbildat flere metoder för direkt bestämning av koncentrationen i ytskiktet. Enligt ett förfarande skäres hela ytskiktet bort medelst en mikrotomanordning som rör sig tätt under ytan med en hastighet av ca. 14 m/sek. Det avskalade skiktet analyseras därpå med tillhjälp av en vätskeinterferometer. En koncentrationsberäkning med tillhjälp av den Gibbs'ska formeln kan alltså undvikas.

Med dessa nya metoder torde det bli möjligt att direkt vinna en inblick i ytstrukturen även hos rätt komplicerade system innehållande flera ytaktiva komponenter. Ett sådant system, som upprepade gånger varit föremål för undersökning med de vanliga ytspänningsmetoderna, äro lösningarna av de högmolekylära fettsyroras alkalisalter. Dess substanser höra, vilket framgått bl. a. av föredragarens äldre arbeten, till den egendomliga grupp av ytaktiva ämnen, vilkas ytspänning efter att ha genomlöpt ett minimum åter börjar stiga med tilltagande koncentration (Fig. 13, typ 3). Föredragaren har emellertid ådagalagt, att deras ytspänningskurva har ett betydligt mera invecklat förlopp än man tidigare hade kännedom om och mera komplicerat än som iakttagits hos andra ytaktiva ämnen. (Fig. 14).

Det har lyckats föredragaren att påvisa ett intimt samband mellan ytspänningskurvans egendomliga förlopp och tvällösningarnas konstitution. Speciellt äro naturligtvis variationer i de ytaktiva konstituenternas koncentration och framför allt ett plötsligt uppträdande i eller försvinnande ur lösningen av dessa konstituenten av avgörande betydelse; tre ytaktiva kom-

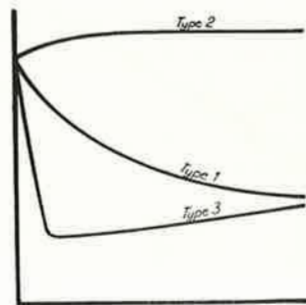


Fig. 13. Olika typer av ytspänningskurvor hos lösningar.

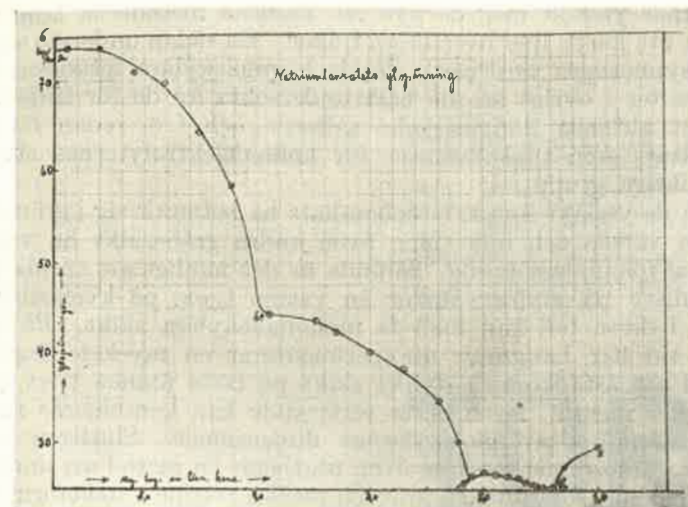


Fig. 14. Natriumlauratlösningarnas ytspänning.

ponenter kunde med säkerhet påvisas: fri fettsyra, sur tvål och neutral tvål. I de mest utspädda lösningarna är den hydrolytiskt bildade fettsyrans koncentration bestämmande för ytspänningskurvans förlopp (avsnittet a-b i fig. 14). Då de högmolekylära fettsyror äro synnerligen svårlösliga så bli tvällösningarna snart mättade med denna substans. För natriumlauratets vidkommande sker detta vid ca. 0.00008-m (punkt b i fig. 14). Inom avsnittet b-c är lösningen mättad med fettsyra medan tvålkoncentrationen stiger; ytspänningen fortfar emellertid att avta, till en början mycket långsamt, men så allt hastigare. Mot slutet av detta område inträffar en genomgripande konstitutionsförändring i det de enkla fettsyreanionerna delvis associeras till dubbelioner och hydrolysen i stället för att leda till bildning av fettsyra leder till att sur tvål uppkommer. Den avskilda fria fettsyran försvinner ur lösningen och i koncentrationsområdet c-d, inom vilket ytspänningen når sitt lägsta värde, är lösningen mättad med sur tvål. Vid d inträffar därpå en ny konstitutionsförändring: associationen fortskrider och går snart så långt att en riklig kolloidbildning blir följden; samtidigt försvinner den avskilda sura tvålen ur lösningen.

Tvällösningarnas ytskikt innehåller fri fettsyra i koncentrationsområdet a-b, medan detsamma i c-d sannolikt uppbygges av den sura tvålens dubbelt större molekyler. Med de äldre metoderna var det svårt att komma till en säker uppfattning om ytskiktets struktur; en undersökning av de ifrågavarande lös-

ningarnas ytskikt med de nya Mc Bainska metoderna komme säkert att kasta ljus över dessa frågor. En sådan undersökning vore synnerligen önskvärd, då de högmolekylära fettsyrorernas alkalialter i övrigt äro de bäst undersökta av de för tillfället mycket aktuella »långkedjade» salterna och f. ö. redan länge betraktats som typsubstanser för kolloidelektrolyternas stora och viktiga grupp.

Alla de ytskikt som t. v. behandlats ha befunnit sig i gränsen mellan vatten och luft. Men även andra gränsskikt ha varit föremål för undersökning. Sålunda är det möjligt att sprida ut substanser på andra vätskor än vatten t. ex. på kvicksilver; också i dessa fall kan man få monomolekylära skikt. På senaste tid har Langmuir utexperimenterat en mycket elegant metod att åstadkomma dylika skikt på fasta ämnen t. ex. på glas eller metall. Även detta förfarande kan kombineras med en bestämning av molekylernas dimensioner. Slutligen må nämnas att samme forskare även utarbetat en metod att undersöka de skikt som finnas i gränsen mellan tvenne vätskeformiga ämnen, varigenom en utforskning av förhållandena i dessa både ur fysiologisk och teknisk synpunkt viktiga fasgränser möjliggöres. Man har därför rätt att hoppas, att vår kunskap om ytornas tvådimensionella värld i en snar framtid skall få många värdefulla tillskott.

Litteratur.

Monografier och översiktsartiklar:

- E. K. Rideal:* An Introduction to Surface Chemistry. Cambridge 1926.
N. K. Adam: The Physics and Chemistry of Surfaces. Oxford 1930.
E. Heymann: Neuere Untersuchungen über den Aufbau dünner Oberflächenschichten auf Flüssigkeiten. Kolloid-Zeitschrift 57 s. 81. (1931).
A. Marcelin: Oberflächenlösungen. Dresden 1933.
S. Glasstone: Recent Advances in Physical Chemistry. Chapt. VII. The Properties of Surfaces. London 1936.

Tidskriftsartiklar och dissertationer.

- N. K. Adam:* Kolloid-Z. 61. 168 (1932).
P. Elwall: Acta Acad. Abensis. Math. et. Phys. IV, 6 (1927).
— VIII, 2 (1933).
A. Frumkin: Z. physik. Ch. 116, 466 (1925).
Kosakewitsch o. Uschakowa: Z. phys. Ch. 157, 188 (1931).
I. Langmuir: Journ. Am. Chem. Soc. 39, 1858 (1917); Journ Chem. Physics. 1. 756 (1933).
I. Langmuir o. Blodgett: Kolloid-Z. 73, 257 (1935).
J. W. Mc Bain, T. F. Ford o. D. A. Wilson: Kolloid-Z. 78, 1 (1937).
G. Th. Philippi: On the Nature of the Proteins, Amsterdam 1936.
E. K. Rideal: Kolloid-Z. 61, 177 (1932).
R. K. Schofield o. E. K. Rideal: Proc. Roy. Soc. London 109, 57 (1925); 110, 167 (1926).
H. Zocher o. T. Stiebel: Z. phys. Ch. 147, 401 (1930).

HERCULES
POWDER
COMPANY'S

TORR-
HARTS

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

Närmare uppgifter:

ALINKO HANDELS ^A/_B

Helsingfors - Tel. 38 446 & 24 005.

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