

**FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN**

**SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA**

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll s. 47. — Finska Kemistsamfundets exkursion till Vuoksensdalen s. 51. — Kemiska sällskapet i Åbo protokoll s. 54. — Berättelse över Kemiska Sällskapet i Åbo verksamhet under år 1938 s. 56. — Förteckning över Kemiska Sällskapet i Åbo medlemmar den 31. 12. 1938 s. 57. — *T. Enkvist*: Die Einwirkung von Säuren auf die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Formamid s. 58. — *Olli Ollila*: Om förhållandet mellan kemisk konstitution och fysiologisk verkan hos stridsgaser s. 72. — *H. Aspelund*: Über die Darstellungsweise einiger C-, C, N- und C, N, N'-substituierten Barbitursäuren s. 87. — *H. Hausen*: Drag av den mediterrana vulkanismen s. 94. — De nordiska kemistsamfundens verksamhet s. 106.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 47. — Suomen Kemistiseuran retkeily Vuoksenlaaksoon s. 51. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 54. — Kertomus Turun Kemistiseuran toiminnasta v. 1938 s. 56. — Turun Kemistiseuran jäsenluettelo 31. 12. 1938 s. 57. — *T. Enkvist*: Die Einwirkung von Säuren auf die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Formamid s. 58. — *Olli Ollila*: Taisteluaineiden kemiallisen rakenteen ja fysiologisen vaikutuksen välisestä suhteesta s. 72. — *H. Aspelund*: Über die Darstellungsweise einiger C-, C, N- und C, N, N'-substituierten Barbitursäuren s. 87. — *H. Hausen*: Piirteitä Välimerenmaiden vulkanismista s. 94. — Pohjoismaiden Kemistiseurojen toiminta s. 106.

Höppler-viskosimetern

har vunnit allmänt erkännande som det tidsenligaste instrumentet för viskositetsmätningar av alla slag.



Mätområde: 0,01—1.000.000 centipoise

Noggrannhet: $\pm 0,1$ — $0,5$ % abs.

Temperaturområde: -60° till $+150^{\circ}$ C.

Höppler-viskosimetern arbetar efter kulfallprincipen och ger vörden i ett intern. fastställt måttssystem (centipoise, centistokes). Apparaterna åtföljande tabeller möjliggöra omräkning bl. a. till de gamla Engler-graderna.

Instrumentet är synnerligen enkelt såväl till sin konstruktion som användning.

I vår utställning kunna Ni göra Er närmare förtrogen med apparaten. Anhåll därutöver om prospekt och anbud.

Generalrepresentant:

G. W. BERG & CO

Helsingfors · Börshuset · Fabiansgatan, 14 · Telefon växel 20 618

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN

SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA

XLVIII årg.

1939 N:o 2
Juni—Kesäkuu

XLVIII vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll s. 47. — Finska Kemistsamfundets exkursion till Vuoksendalen s. 51. — Kemiska sällskapets i Åbo protokoll s. 54. — Berättelse över Kemiska Sällskapets i Åbo verksamhet under år 1938 s. 56. — Förteckning över Kemiska Sällskapets i Åbo medlemmar den 31. 12. 1938 s. 57. — *T. Enkvist*: Die Einwirkung von Säuren auf die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Formamid s. 58. — *Olli Ollila*: Om förhållandet mellan kemisk konstitution och fysiologisk verkan hos stridsgaser s. 72. — *H. Aspelund*: Über die Darstellungsweise einiger C-, C, N- und C, N, N'-substituierten Barbitursäuren s. 87. — *H. Hausen*: Drag av den mediterrana vulkanismen s. 94. — De nordiska kemistsamfundens verksamhet s. 106.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 47. — Suomen Kemistiseuran retkeily Vuoksenlaaksoon s. 51. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 54. — Kertomus Turun Kemistiseuran toiminnasta v. 1938 s. 56. — Turun Kemistiseuran jäsenluettelo 31. 12. 1938 s. 57. — *T. Enkvist*: Die Einwirkung von Säuren auf die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Formamid s. 58. — *Olli Ollila*: Taisteluaikain kemiallisen rakenteen ja fysiologisen vaikutuksen välisestä suhteesta s. 72. — *H. Aspelund*: Über die Darstellungsweise einiger C-, C, N- und C, N, N'-substituierten Barbitursäuren s. 87. — *H. Hausen*: Piirteitä Välimerenmaiden vulkanismista s. 94. — Pohjoismaiden kemistiseurojen toiminta s. 106.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

10. II. 1939.

§ 1. Ordföranden direktör Albert Backman hälsade medlemmarna välkomna till det första mötet under det nya verksamhetsåret och tackade för det honom visade förtroendet. Ordföranden gav en återblick från tiden efter bildandet av Suomalaisten Kemistien Seura och Tekniska Föreningens fackklubb för kemi. Han uttalade förhoppningen att en bas för samarbete med Suomalaisten Kemistien Seura skulle uppnås och relationerna förstärkas mellan fackklubben och samfundet.

§ 2. På förslag av ordföranden avsändes ett hälsningstelegram till professor Aschan.

§ 3. Med styrelsens förord invaldes som nya medlemmar av samfundet: provisor *Helmer Öhblom*, föreslagen av prof. Östling och ing. Petander, magister *Ragnar Qvarnström*, föreslagen av dr. Sirén och dr. Enkvist, magister *Holger Sternberg*, föreslagen av dr. Sirén och sekreteraren

§ 4. Dr. Enkvist uppläste årsberättelsen. Minnet av de under året avlidna hedrades genom uppstigning och en stunds tystnad. Bokslutet och revisionsberättelsen upplästes. Styrelsens medlemmar avlägsnade sig och förhandlingarna övertogs av prof. Wahl. Styrelsen och kassören beviljades ansvarsfrihet för år 1938.

§ 5. Ordföranden återtog ledningen av förhandlingarna och hälsade dr. A. Ringbom från Åbo välkommen och överlämnade ordet åt honom.

§ 6. Dr. *Anders Ringbom* höll ett föredrag om *ljuselektriska metoders teori och praktiska användning*. Föredragshållaren redogjorde först för de möjligheter man i kemien har att medelst fotoelektrisk apparatur utföra kolorimetriska analyser och betonade den principiella skillnad som förefinnes mellan det mänskliga ögats och en fotoelektrisk cells verkningsätt. Jämföras tvänne ljusfält, så reagerar ögat för intensitetsförhållanden, en fotoelektrisk cell för intensitetskillnader, och detta medför att de optimala försöksbetingelserna vid subjektiv och objektiv kolorimetri äro alldeles olika. Föredragshållaren visade huru det var möjligt, att utgående från Lambert-Beers lag angiva den analysnoggrannhet som vid olika försöksbetingelser kunde uppnås vid kolorimetriska analyser på ljuselektrisk väg. Även för det fall, att Lambert-Beers lag icke är giltig, kan man under användning av ett närmare beskrivet grafiskt förfarande exakt angiva noggrannheten vid varierande försöksbetingelser.

I föredragets senare del tillämpade föredragshållaren de tidigare gjorda överläggningarna på problemet att på ljuselektrisk väg bestämma en lösnings pH och indicera en titrerings slutpunkt. Valet av indikator och indikatorkoncentration samt den uppnåeliga noggrannheten diskuterades på grundvalen av för ändamålet härledda matematiska uttryck. Med den av föredragshållaren använda ljuselektriska kolorimetern hade i bästa fall en känslighet av 0.002—0.003 pH-enheter per skaddel uppnåtts. Genom användning av ett närmare beskrivet konstgrepp var det möjligt att även utnyttja denna känslighet vid bearbetningen av analytisk-kemiska problem, vilka under användning av visuella metoder icke tillfredsställande kunna lösas. Föredragshållaren beskrev olika vid Åbo Akademis Kemiska Institut utförda försök, vilka närmare illustrerade de gjorda överläggningarna.

Med anledning av föredraget yttrade sig prof. Öholm, föredragshållaren, prof. Wahl och ordföranden.

§ 7. Professor *Wahl* gjorde ett meddelande om ett *extremt fall av isotopfördelning hos s. k. vanligt bly* och demonstrerade fotometreringsskurvorna av ett masspektrogram av detta blyslag, som härstammade från »svenska bergslagen» en av de geologiskt taget äldsta delarna av Fennoskandias berggrund (gediget bly från Långban). Masspektrogrammet visade dels att halten av isotopen 208 (thoriumbly) var ovanligt hög, dels att isotopen 207 (actiniumbly) förekom i något större mängd än isotopen 206 (uranbly). Härintills har icke hos något slag av bly vare sig detta varit av direkt radioaktivt ursprung eller av »vanligt bly» en större halt av isotopen 207 än av isotopen 206 anträffats. Då man numera vet, att uranbly och actiniumbly härstamma från var sin radioaktiva uranisotop, och att omvandlingen inom actiniumserien sker väsentligen snabbare än inom uranserien, bör radiobly ur uranmineral innehålla relativt mera av bly 207 ju tidigare mineralet bildats, och förhållandet mellan isotoperna 207 : 206 utvisar sålunda mineralets relativa ålder. En hög halt av isotopen 207 i ett s. k. vanligt bly av hög ålder tyder på att även i detta ingå radioaktiva omvandlingsprodukter till väsentlig del, såvida icke en fraktionering av isotoperna till följd av geologiska processer ägt rum, vilket emellertid synes föga sannolikt.

Möte. — Kokous.

17. III. 1939.

§ 1. Ordföranden inledde mötet med att erinra om den stora förlust som drabbat samfundet i det att samfundets hedersmedlem och en av dess stiftare professor *O s s i a n A s c h a n* sedan samfundet senast sammanträtt skattat åt förgängelsen. Ordföranden berörde den starka prägel professor *Aschans* helgjutna personlighet tryckt även på samfundet och framhöll det stora tomrum professor *Aschan* lämnar efter sig inom samfundet, vars strävanden han städse omfattade med det största intresse och vars framgång låg honom varmt om hjärtat. Professor *Aschans* minne hedrades genom uppstigning och en stunds tystnad.

§ 2. Med styrelsens förord invaldes i samfundet som nya medlemmar apotekare *Väinö E. Aarnio* på förslag av apotekare *E. Malmström* och undertecknad sekreterare, samt ingenjörerna *J. Olof Ehrström* och *Evert W. Salvén* på förslag av professor *Östling* och doktor *Homén*.

§ 3. Dr. *Otto Barth* höll ett föredrag om *roterande rörugnar i den moderna metallurgin*. Roterande rörugnar fingo sin första användning inom cementindustrin, varigenom produktionen avsevärt kunde ökas. På senare tid ha de vunnit en vidsträckt användning inom metallurgin, såsom vid olika kaleineringsförfaranden t. ex. inom aluminiumindustrin. Fint fördelad bauxit blandas med soda i rörugnarna

och vid upphettning bildas natriumaluminat. Den viktigaste användningen ha de roterande ugnarna erhållit vid anrikning av kisbränder och zinkmalm. Kisbränder ha fått en allt större betydelse som råmaterial fastän deras finfördelade tillstånd berett svårigheter vid anrikningen. Kisbränderna upphettas i rörugnarna nästan till mjukhet och genom rotationen hopgyttrar sig det fina pulvret till korniga aggregat, som bestå av Fe_3O_4 . Genom denna process nedgår svavelhalten till 0.2—0.3 % och om även zink ingår kan den förtätas som oxid.

I Tyskland anrikas malm med låg zinkhalt genom den så kallade Wälz-processen. Malm med en mindre zinkhalt än 40 % kan icke genom de vanliga metoderna elektrolys och reduktion ekonomiskt bearbetas. Man kan visserligen smälta och reducera malmen i schaktugnar och destillera metallen varpå den förtätas som oxid. Härvid uppnås en zinkhalt av ända till 80 % men då till processen åtgår mycket värme samt prima kol som reduktionsmedel, är detta förfaringssätt icke ekonomiskt lönande. I Wälz-processen blandas zinkmalmen med avfallskol eller dylikt i roterande trummor. Upphettningen sker så att massan icke smälter. Zinkoxiden reagerar härvid med kolet så att zink och kolmonoxid bildas. Zinken och kolmonoxiden ge sedan tillsammans med syre återigen zinkoxid jämte koldioxid. Denna process är värmetekniskt självbetande. Av största betydelse är också att man genom användning av två rörugnar kan avskiljas bly från zink. Blyet erhålles från den första ugnen varpå zinken anrikas i den andra.

Föredragshållaren belyste sitt föredrag med talrika ljusbilder från olika anrikningsverk.

Dr Stina Gripenberg höll ett föredrag om en förbränningsmetod, som möjliggör samtidig bestämning av kol och kväve i jordprov. Vid den Vesterberg-Tammska metoden — förbränning i vacuum och absorption av koldioxiden i barytlösning — kan fyllningen i förbränningsröret betydligt förenklas. Den mängd blykromat, försatt med 10 % kaliumdikromat, varmed provet är blandat, är tillfyllest som reduktionsmedel. Rörfyllningen kan inskränkas till två oxiderande kopparspiraler på var sin sida om skeppet med provet. Föredragshållaren hade bestämt de mängder kväveoxid, som jämte koldioxid bildas vid förbränningen, och därvid funnit att kvävet oxideras kvantitativt om dess absoluta mängd icke överstiger en viss gräns, som syntes ligga vid omkring 0.5 mg. Kvävet återfinnes i förlaget i form av ekvivalenta mängder nitrit och nitrat. Den förra kan bestämmas genom titration med tiosulfat i syrefri atmosfär. Metodens användbarhet påvisades genom en serie analyser av jordprov, vars kvävehalt tidigare bestämts genom mikro-Kjeldahlanalys. Arbetet hade utförts dels vid Scripps Institution of Oceanography i La Jolla, Cal., dels vid Havsforskningsinstitutets laboratorium i Helsingfors.

Finska Kemistsamfundets exkursion till Vuoksendalen.

Finska Kemistsamfundets sedvanliga vårexkursion företogs detta år till Vuoksendalen. Avresan från Helsingfors skedde onsdagen den 24 maj på aftonen, då 23 deltagare bestego nattåget österut. Vid ankomsten till Imatra påföljande morgon anslö sig ytterligare några, så att inalles deltog 31 medlemmar i färden. En buss, som välvilligt ställts till förfogande av våra förekommande värdar i Imatra, förde exkurrenterna till det väntande morgonkaffet i Imatra Statshotell. De hälsades där välkomna av friherre Wrede, som samtidigt gav en överskådlig exposé över Kuitu O. Y:s tillblivelse, fabrikation och färdiga produkter. Efter kaffet förde så bussen exkurrenterna snabbt den 15 km. långa vägen till Kuitu O. Y:s fabriksanläggningar, varunder man hade tillfälle att i det strålande solskenet beundra den omgivande naturen, som i den ljusa vårgrönskan visade sig i den allra fördelaktigaste dager.

Vid framkomsten till de vackert belägna anläggningarna uppdelades exkurrenterna i grupper, vilka under ledning av friherre Wrede samt ingenjörerna Brax och Hirn togo den i full gång varande fabriken i besiktning. Med stort intresse följde man med de olika stadierna i råvarans kontinuerliga omvandling börjande med den blekta sulficellulosans mercerisering med 18 %-ig natronlutlösning i karpresar varifrån luten kunde bortpressas, och den kvarblivna alkalicellulosans behandling i rivningsmaskinerna. De stora sulfideringstrummorna kommo så i turen, där alkalicellulosan utsättes för kolsvavlans inverkan. Sedan man följt med det röda xantogenatets upplösning i natronlut till viskos och dess mognad, kom man fram till det, som kanske väckte det största intresset hos åskådarna, nämligen den tvättade viskosens inpressning genom dysernas hårfina hål i utfällningsbadet med påföljande spinning av fibern. Viskosen hade dessförinnan genom rörlädningsappar uppdelats på tre avdelningar för framställning av de olika slutprodukterna. Så småningom var man framme för att beundra dessa, det skinande vita konstsilket, den mjuka konstullen (silla) och det klart genomskinliga transparentpapperet (sellorit).

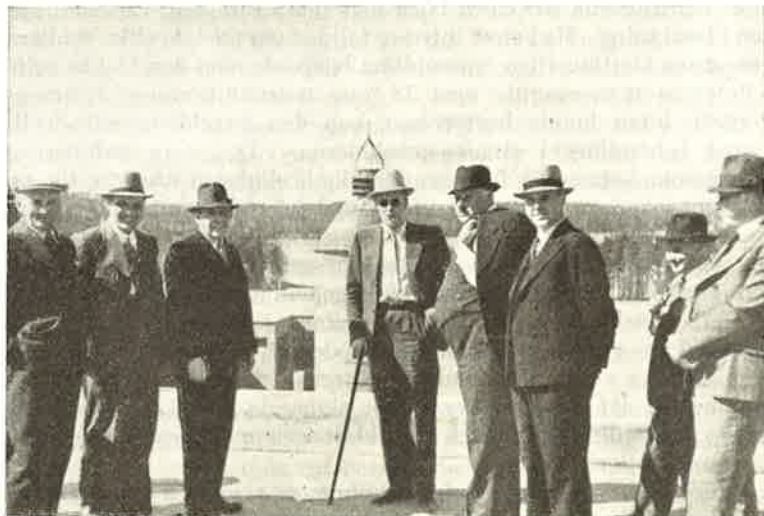
Efter en titt på kolsvavlaframställningen samlades exkurrenterna i friherre Wredes hem för att under värdskap av friherre och friherrinnan Wrede avnjuta mycket välkomna förfriskningar. Ex-



Baron Wrede hälsar Kemistsamfundets medlemmar välkomna vid morgonkaffet å statshotellet i Imatra.

kurrenternas tack framfördes av magister Backman, som framhöll det stora intresse varmed rundvandringen i Kuitu O. Y:s fabriker omfattats och tillfredsställelsen över att man fått stifta bekantskap med denna nya och viktiga industri.

Färden företogs så tillbaka till Imatra Statshotell, där exkurrenterna kommo i åtnjutande av O. Y. Vuoksenniska A. B:s gästfrihet i det en utomordentlig frukost intogs under värdskap av friherre Aminoff. Efter frukosten besöktes O. Y. Vuoksenniska



På konstsilkefabrikens tak.



Mag. Backman tackar och tar avsked av baron Aminoff.

A. B:s järnverk i Imatra, som förevisades av friherre Aminoff, överingenjör Svensson, ingenjörerna Ahlbom, Dahlström och Troberg samt doktor Gustafsson. Exkurrenterna besöka fabriken olika avdelningar, i den kemiska se vi kisbränderna från Outokumpu renas och utsättas för klorerande rostning, varpå kobolten urlakas. Kisbränderna överföres i purpurmalm, som briketteras och i sin tur smältes till tackjärn. Vi se på vår vandring vidare världens största elektriska masugn och stifta bekantskap med stålets framställning samt fascinerar av det skådespel, som upprullas, då det glödande och gnistsprakande götet valsas till en järnvägsskena. Av de sakkunniga ciceronerna uppmärksamgöras vi på det ekonomiska utnyttjandet av drivkraften vid valsverket, en anordning, som är den modernaste



Dr. Barth beskriver koppartillverkningen.

i världen. På en lekman ter sig maskineriets väldiga svänghjul icke minst imponerande.

En promenad företages därpå till det närbelägna kopparverket, där exkurrenterna mottagas av doktor Barth, som med ingenjörerna Ryselin och Somer ledsagar sina gäster kring verket. Vi se här kopparmalmen och bränderna smältas i världens största elektriska smältugn, vi se huru den flytande kopparskärstenen transporteras i stål-skänkar till stora konvertrar, där den blåses till koppar, och huru järnslaggen från den elektriska ugnen rinner längs rännor på gården och granuleras genom en kraftig vattenstråle till slaggsand. Ytterligare beses ännu svaveldioxidfabriken med dess väldiga destillations- och andra anordningar.

På vänlig inbjudan av Outokumpu O. Y. intogs i kopparverkets stilfulla klubblokaler middag, vilken efter en välanvänd dag smakade utmärkt. Magister Backman tackade härvid dr. Barth i ett tal på tyska för allt man fått se och för den storartade gästfrihet, som kommit deltagarna till del. Kvällen förflöt under hjärtlig samvaro mellan värdar, till vilka bergsrådet Mäkinen anslöt sig, och gäster tills stunden för uppbrott nalkades. På Imatra station bestego de flesta av deltagarna kvällståget och från Virasoja gingo de till kojs för att på fredagmorgonen pigga och krya vakna upp vid ankomsten till Helsingfors.

Kemiska Sällskapet i Åbo. — Turun Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

26. X. 1938.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapet i Åbo möte den 26 oktober 1938. Närvarande voro 14 medlemmar och 5 studerande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordförande dr Pehrman.

§ 1. Protokollet från föregående möte upplästes och förklarades justerat.

§ 2. Till nya ordinarie medlemmar i Sällskapet invaldes doktor *Adolf A. Th. Metzger*, fil. magistrarna *Thyra Grandell*, *Lisa Nyman*, *Ole Nynäs* och *Ove Backman* samt ingenjörerna *Allan Backman* och *Lars-Gustav Lindblad*, ävensom till extra medlem ingenjör *Max Candelin*, samtliga på förslag av dr Pehrman och dr Ringbom.

§ 3. Professor *F. W. Klingstedt* höll ett föredrag om *älvvattnens förorening genom träförädlingsindustrien*. Föredragshållaren redogjorde för de olika ämnena i fabrikernas avfallsvatten, vilka bidra

till vattendragens förorenande genom direkt giftverkan, syreförbrukning, slambildning m. m., ävensom för de olika maskinella anordningar, genom vilka massafabrikerna söka hindra avfallsfiber att inkomma i älvvattnet. På grund av sulfittavlutens kolhydrater utvecklas i älvvattnet en rik vegetation av svampar, trådbakterier och alger, vilka jämte avfallsfiber och naturligt slam på lämpliga ställen i älvfåran kunna bilda betydande bottenavlagringar, vilka med tiden övergå i anaerob jäsning, som försämrar vattnet. Älvvattnets användning som konsumtionsvatten kan även försvåras därigenom, att förenämnda organismer, varmed vattnet är infekterat, snabbt tilltäppa rörledningar, genom vilka vattnet upphämtas ur vattendraget. Genom undersökning av vattnets sammansättning i Kymmene älv hade föredragshållaren funnit, att den lösta lignosulfonsyran synbarligen sönderdelas relativt långsamt. Han framhöll, att man hittills icke utrett i vilket förhållande mängden av den från fabrikerna kommande avfallsfibern står till älvens naturliga slam-mängder, och redogjorde i detta sammanhang för de resultat han kommit till vid undersökning av förhållanden i en av Kymmene älvs armar. Slutligen berördes frågan om de möjligheter fabrikerna för närvarande hava att minska olägenheterna. Därjämte framhölls den inverkan den ökade bebyggelsen och det intensiva åkerbruket kunde tänkas utöva på vattnets sammansättning och vegetationsökningen i detsamma.

I anledning av föredraget yttrade sig professorerna *Qvist*, *Buch* och *Aspelund*.

Möte. — Kokous.

12. XII. 1938.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets årsmöte den 12 december 1938. Närvarande voro 13 medlemmar och 4 studerande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordf. dr Pehrman.

§ 1. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.
§ 2. Förrättades val av styrelse för verksamhetsåret 1939 och valdes härvid:

till ordförande dr *Anders Ringbom*,
till v. ordförande ingenjör *Arne Söderblom*,
till sekreterare fil. mag. *Ole Nynäs*,
till styrelseledamöter professorerna *W. Qvist* och *F. W. Klingstedt*,
till kassör fil. mag. *Anne-Marie Augustson*,
till revisorer ingg. *Nils Lindén* och *Ossian Jansson*,
till revisorssuppleant fil. mag. *Tor Wessman*.

§ 3. Fastställdes medlemsavgiften för 1939 till mk 20: —.

§ 4. Professor *Hans Hausen* höll ett föredrag om *möjligheten till malmkoncentrationer i Finlands berggrund*. Föredragshållaren gav till

först en översikt av de allmänna geologiska betingelserna för malmkoncentrationer i vårt urberg, närmast i anslutning till den nya geologiska översiktskartan över Finland, som på statens försorg utarbetats. Vidare berörde föredragshållaren malmbildningsprocesserna ur teoretiska synpunkter samt skisserade i stora drag malmtypernas naturliga system, sådant det framför allt i Nordamerika utarbetats. Ytterligare framhöllos de speciella typer som i vårt urberg äro representerade i bearbetade och obearbetade fyndigheter. Slutligen granskades möjligheterna till nya malmfynd, varvid konstaterades, att chanserna därtill äro rätt begränsade såväl beträffande utsträckning och frekvens som med hänsyn till mångfald av typer. Det är främst vissa i högre temperaturregion i jordskorpan (m. a. o. i djupare belägna etager av densamma) bildade malmer vi ha att räkna med, under det att de i svalare temperaturregion koncentrerade fyndigheterna, främst malmgångarna, vilka som regel äro rika på ädelmetaller, ej kunna anses höra hemma i vårt urberg, utan ansluta sig till yngre vulkaniska bildningar. — Beträffande enskildheter i föredraget hänvisas till ett in extenso-referat av ett likalydande föredrag, som hölls på Tekniska föreningens i Finland avdelning för kemi den 1 nov. 1938, och vilket finnes tryckt i Tekn. Föreningens Förhandlingar årgång 1938, häfte 12.

Berättelse

över

Kemiska Sällskapet i Åbo verksamhet under år 1938.

Kemiska Sällskapet i Åbo har under sitt nittonde verksamhetsår sammanträtt till 5 ordinarie möten. Mötena hava skett i Åbo Akademis kemiska auditorium och i medeltal besökts av 13 medlemmar. Liksom tidigare hava äldre kemistuderande vid Åbo Akademi inbjudits att som gäster övertvara Sällskapet möten, vilken inbjudan i medeltal hörsammats av 8 studerande per möte.

Mötesprogrammen hava upptagit följande föredrag:

Prof. Per Ekwall: Om kromsyreelektrolys och elektrolytisk förkromning.

Dr Lennart Forsén: Om de kemiska reaktionerna vid cementets hårdnande.

Prof. Hans Hausen: Om möjligheter till malmkoncentrationer i Finlands berggrund.

Prof. F. W. Klingstedt: Om hartsens fördelning i sulfitmassan.

—»— : Om älvvattnens förorening genom träförädlingsindustrin.

Under årets lopp hava 10 nya medlemmar invalts i Sällskapet och 3 hava bortflyttat, varför medlemsantalet vid årets slut uppgår till 38.

Som Sällskapets funktionärer hava fungerat:

Ordförande: Fil. dr. *Gunnar Pehrman*

V. ordförande: Ing. *Arne Söderblom*

Sekreterare: Dr *Anders Ringbom*

Styrelsemedlemmar utan särskild funktion: Proff. *W. Qvist* och *F. W. Klingstedt*.

Kassör: Fil. mag. *Anne-Marie Augustson*

Revisorer: Ingg. *Nils Lindén* och *Ossian Jansson*.

Revisorssuppleant: Prof. *H. Hausen*.

Förteckning

över

Kemiska Sällskapet i Åbo medlemmar den 31. 12. 1938.

Andersson, Jul., Apotekare	Lindblad, Lars-Gustav, Ingeniör
Aspelund, Helge, Professor	Lindström, Harry, Fil. mag.
Augustson, Anne-Marie, Fil. mag.	Metzger, Adolf A. Th., Fil. dr.
Backman, Allan, Ingeniör	Nyman, Lisa, Fil. mag.
Backman, Ove, Fil., mag.	Nylund, Gunnar, Ingeniör
Buch, Kurt, Professor	Nynäs, Ole, Fil. mag.
Ekwall, Per, Professor	Pehrman, Gunnar, Fil. dr.
Geitlin, Bertel, Fil. mag.	Pettersson, Ragnar, Ingeniör
Grandell, Thyra, Fil. mag.	Qvist, Walter, Professor
Hausen, Hans, Professor	Rajalin, Eric, Ingeniör
Heinrichs, Ejnar, Apotekare	Ringbom, Anders, Tekn. dr.
Hirvinen, Uno, Ingeniör	Ringwall, Alve, Ingeniör
Hofman, Erik, Fil. mag.	Sahlberg, Uno, Ingeniör
Jansson, Ossian, Ingeniör	Sarlin, Emil, Bergsråd
Jansson, Runar, Fil., mag.	Saxén, Arne, Ingeniör
Johansson, Gunhild, Fil. mag.	Söderblom, Arne, Ingeniör
Klingstedt, F. W., Professor	Troupp, N. Ingeniör
Kuusinen, Jarl, Professor	Wessman, Tor, Fil. mag.
Lindén, Nils, Ingeniör	Westerling, William, Apotekare.

38 st.

Die Einwirkung von Säuren auf die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Formamid.

Von

Terje Enkvist.

1. Der Arbeitsplan.

Die vorliegende Arbeit verdankt ihren Ursprung Gedanken und Vorversuchen von *W. Langenbeck* und ist von mir im Universitätslaboratorium in Greifswald begonnen und in Helsingfors, unter teilweiser Mitwirkung von Hrn. Stud. *Paavo Tikkanen*, fortgesetzt worden.

Das Formamid hat als gutes und eigenartiges Lösungsmittel mit sehr hoher Dielektrizitätskonstante besonders in den letzten Jahren weite Verwendung gefunden¹⁾ und kann auch als Ausgangsmaterial für die technische Darstellung von Blausäure^{2) 3)}, Ameisensäure⁴⁾, Ameisensäure-ester⁵⁾ und mehreren anderen Produkten dienen. Formamid ist technisch aus Ammoniumformiat, aus Ameisensäure-ester und Ammoniak⁶⁾ sowie direkt durch Anlagerung von Ammoniak an Kohlenoxyd^{1) 2)} (Gleich. 1) dargestellt worden. Bisweilen werden die beiden letztgenannten Verfahren in der Weise kombiniert, dass man die Vereinigung von Kohlenoxyd und Ammoniak in Gegenwart eines Alkohols, besonders von Methanol, und geringer

¹⁾ Übersicht mit Literaturhinweisen: *Magill*, Ind.engin.Chem. 26, 611 [1934].

²⁾ Literatur-Übersicht in *J. Schmidt*, Das Kohlenoxyd (Leipzig 1935), 144—151.

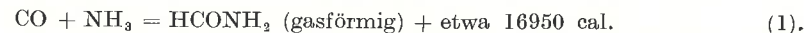
³⁾ *du Pont de Nemours & Co*, Am. Pat. 2086507 (C. 1937 II 2750); Am. Pat. 2042451 (C. 1936, II 1614).

⁴⁾ *I.-G. Farben*, Franz. Pat. 819576 (C. 1938 I 1219); Deutsch. R. Pat. 414257 (C. 1925 II 763).

⁵⁾ *Imperial Chemic. Industries*, London, Deutsch. R. Pat. 523189 [C. 1931, II 312].

⁶⁾ *Du Pont de Nemours & Co*, Am. Pat. 2106579 [C. 1938 I 3262]; *Ges. f. Kohlentechn.*, Deutsch. R. Pat. 658188 [C. 1938, I 4109].

Mengen Alkali oder Alkoholat⁷⁾ ausführt, wobei die Reaktion offenbar nach 2 verläuft:



Das Gleichgewicht im System Kohlenoxyd-Ammoniak-Formamid ist nach *Meyer* und *Orthner*⁸⁾ schon bei 127° (K = 20) und noch mehr bei höheren Temperaturen (K = 960 bei 200°) sehr zu Ungunsten des Formamids verschoben. Die Synthese des Formamids sollte also, bezüglich der Gleichgewichtslage, bei möglichst niedriger Temperatur erfolgen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber bei Temperaturen von 100° abwärts ohne Katalysator sehr niedrig, kaum merkbar. Geeignete Katalysatoren sind somit für die technische Ausnützung der Synthese unbedingt notwendig.

Die Addition von Ammoniak an Kohlenoxyd lässt sich mit Hilfe von Kohle, Bimsstein, Tonerde oder Tonscherben, Eisenoxyd, gebranntem Kalk oder Metallen, besonders Kupfer^{2) 8) 9)} sowie durch U.-V. Bestrahlung beschleunigen; direktes Sonnenlicht wirkt nur schwach, gewöhnliches Tageslicht nicht merkbar¹⁰⁾. Die Alkohole spielen bei der technischen Synthese des Formamids in Wirklichkeit die Rolle von organischen Katalysatoren, da sie nach Gleichung 2 immer neu gebildet werden. Andere organische Katalysatoren für die betreffende Reaktion sind meines Wissens nicht geprüft worden. Das Ziel der Arbeit, deren erster Teil jetzt vorliegt, ist neue organische Katalysatoren für die Synthese des Formamids aus Kohlenoxyd und Ammoniak zu finden und dabei womöglichst das Prinzip der systematischen Aktivierung von *W. Langenbeck*¹¹⁾ anzuwenden. Weil grundsätzlich zu erwarten ist, dass ein und dieselben Katalysatoren sowohl die Synthese als die Spaltung des Formamids beschleunigen, und da die Spaltung viel bequemer beobachtbar ist, sind bis jetzt nur Katalysatoren für die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Formamid gesucht worden, in der Hoffnung, dass sich dieselben Katalysatoren später als auch für die Synthese geeignet erweisen werden.

Ausgangspunkt für den ursprünglichen Arbeitsplan war die Beobachtung von *Emil Fischer*¹²⁾, dass N-Formyl-Verbindungen der Aminosäuren unter Gasentwicklung schmelzen. Man

⁷⁾ *Roessler & Hasslacher Chem. Co.*, Am. Pat. 1787483 [C. 1931, I 1825]; Bad. Anilin u. Sodafabr., Am. Pat. 1567312 [C. 1926 II 3005].

⁸⁾ *Meyer* und *Orthner*, B. 54, 1705 [1921]; 55, 857 [1922].

⁹⁾ *K. H. Meyer*, Deutsch. R. Pat. 390798 [C. 1924, I 1868].

¹⁰⁾ *Berthelot* und *Gaudechon*, Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1692 [1910]; 151, 480 [1910]; 155, 208 [1912].

¹¹⁾ *Lieb*, Ann. 485, 53 [1931]; 499, 201 [1932]; 512, 276 [1934].

¹²⁾ B. 38, 4000 [1905], 41, 1288 [1908].

A) Technisches Präparat, einmal bei 2 mm destilliert. Wurde nur für die wenigen Versuche bei 157° verwendet.

B) »Kahlbaum f. wissenschaftl. Zwecke«, 2-mal bei 28 mm destilliert. Nach beendeten Versuchen, 4 Mon. nach der Destillation: Schmp. — 2.6°. Säuregehalt, bestimmt durch Titration in wässriger Lösung (Phenolphthalein): 2.0 %, berechnet als Ameisensäure. Ammoniumsalzgehalt, bestimmt nach *Menschutkin-Kilpi*¹⁵⁾ als Unterschied der Titrierungswerte in wässriger und alkoholischer Lösung: 1.1 %, berechnet als Ammoniumformiat. p_H der Lösung von 0.2 ccm Formamid in 5 ccm reinem Wasser = 3.75.

C) »Kahlbaum f. wiss. Zwecke« 1-mal bei 0.25 mm und 1-mal bei 22 mm destilliert. Schmp., bestimmt etwa 1 Mon. nach der Destillation: + 2.1°. Titration: Ameisensäure, frei und als Ammoniumsalz gebunden, zusammen 0.5 %. p_H der Lösung von 0.2 ccm Substanz in 5 ccm reinem Wasser: 4.42.

Um den Einfluss von Verunreinigungen, insbesondere Ammoniumformiat, festzustellen, wurden Versuche über die CO-Abspaltung mit je 0.2 ccm dieser Präparate angestellt, sowohl mit den Präparaten an sich als nach Destillation oder Zusatz verschiedener Mengen Ammoniumformiat (dargestellt durch Eindunsten von Ameisensäure mit überschüss. Ammoniak auf dem Wasserbad). Hierbei wurde gegebenenfalls die CO-Abspaltung auch in späteren Stadien der Reaktion durch wiederholtes ½ stündiges Erwärmen, Abkühlen und Vertreiben des Kohlenoxyds verfolgt (Tafel 1):

Tafel 1.

Temperatur	Formamid-Präparat (S. 5), 0.20 ccm	Zusätze oder besondere Behandlung	Strömungsgeschw. des CO ₂ währ. d. Erw. ccm/Min	Ccm CO (760 mm, 20°) in der Halbstunde			
				1.	2.	3.	4.
157° n. korr.		Blindvers. ohne Formamid	etwa 1	0.10			
160.7° korr.		Blindvers. ohne Formamid	9	0.06			
157° n. korr.	A	ohne Zusatz	etwa 1	0.42			
» » »	»	0.02 ccm H ₂ O	»	0.50			
160.7° korr.	B	ohne Zusatz	2	0.41	0.22	0.22	0.20
» » »	»	ein drittes Mal bei 25 mm dest.	»	0.20			
» » »	C	Ohne Zusatz	»	0.05			
» » »	»	» »	9	0.10*			
» » »	»	ein drittes Mal bei 25 mm dest.	2	0.10			
» » »	C	mit 0.02 ccm H ₂ O 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt	»	0.10			
» » »	»	0.00013 Mol. HCO ₂ NH ₄	»	0.39	0.39		
160°	»	0.001 Mol. HCO ₂ NH ₄	9	2.4	2.4	2.2	1.5

*) Während der ersten halben Stunde war ein Phosphorpentoxydrohr zwischen Chlorcalciumrohr und Reaktionsgefäß eingeschaltet.

¹⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. 80, 167 [1912]; B. 16, 321 [1883].

Die Versuche zeigen:

1 Reines Formamid spaltet bei 160.7° kaum wahrnehmbar Kohlenoxyd ab¹⁶⁾.

2 Bei Verwendung unreiner Präparate von Formamid oder bei Zusatz von *Ammoniumformiat* erhält man eine zwar nicht kräftige, aber lange andauernde Entwicklung von Kohlenoxyd.

3 Gegenwart von mässigen Mengen Wasser im Formamid hat bei den obigen Versuchsbedingungen keinen merkbaren weder positiven noch negativen Einfluss auf die Kohlenoxyd-Abspaltung.

Es scheint also, dass reines Formamid in Übereinstimmung mit *Walden*¹⁷⁾, sogar bei 100° mit reinem Wasser nur sehr langsam Ammoniumformiat bildet.

Ammoniumformiat spaltet beim Erwärmen sehr leicht Ammoniak ab und nimmt dabei saure Reaktion an¹⁸⁾, wovon man sich durch einen Versuch leicht überzeugen kann. Da Säuren im allgemeinen, wie unten (S. 65—66) näher dargelegt wird, die Kohlenoxyd-Abspaltung aus Formamid zwar fördern, aber da ihre Wirkung nur kurz dauert, spricht die verhältnismässig lang andauernde Wirkung des Ammoniumformiates dafür, dass es als schwacher Katalysator wirkt, nach dem Schema 4:



Dieselbe Wirkung wie Ammoniumformiat könnten nach obigem Schema grundsätzlich auch andere Ammoniak abspaltende Ammoniumsalze ausüben.

4. Versuche mit Formylaminosäuren und den entsprechenden nichtsubstituierten Aminosäuren.

Im Hinblick auf die oben angeführte Arbeitshypothese (Gl. 3) war es für die Versuche mit Aminosäuren von Interesse, das Verhalten der angenommenen Zwischenprodukte, der Formylaminosäuren, und zum Vergleich die Wirkung der entspr. nichtsubstituierten Aminosäuren zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigt Tafel 2:

Tafel 2.

0.20 ccm Formamid (Präparat A) bei 157° n. korr.		Ccm CO (760 mm, 20°) in der ersten ½ Stunde
Zusätze:		
Formylglycin, 0.001 Mol (2 Vers.)	4.9; 4.8
Formyl-C-phenylglycin, 0.001 Mol	5.8
Formyl-dl-prolin, 0.001 Mol	6.2
Glycin, 0.001 Mol (2 Vers.)	0.6; 0.9

¹⁶⁾ Geschwindigkeit der Spaltung bei 200°, Ind. engin. Chem. 26, 612 [1934].

¹⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. 54, 180 [1906].

¹⁸⁾ *Verhoek*, a. a. O.

C-Phenylglycin, 0.001 Mol 0.5
 dl-Prolin, 0.002 Mol 0.7
 0.207 g Acetamid anstatt Formamid bei 160.0° (korr.):
 Formylglycin, 0.001 Mol 0.9 ccm
 Gasanalyse: Von 6.0 ccm Gas aus Formylglycin und Formamid waren
 0.4 ccm in CO-Absorptionsreagens (CuCl-NH₃-NH₄Cl) unlöslich. Das
 Gas bestand also hauptsächlich aus Kohlenoxyd.

Formylglycin und Formyl-C-phenylglycin wurden nach
*Fischer*¹⁹⁾ und ganz entsprechend *Formylprolin* aus dl-Prolin
 und Ameisensäure dargestellt. Da das Formylprolin meines
 Wissens bisher nicht bekannt ist, mögen folgende Angaben
 darüber gemacht werden: Nach 2-maliger Umkrystallisation
 aus Wasser (Eindunsten im Vak. über Chlorcalcium) farblose
 Nadeln vom konstanten Schmp. 125° (*Roths* Schmp.-Apparat):

Analyse im hiesigen Institut von Magister A. Auterinen:
 5.268 mg Sbst.: 9.710 mg CO₂, 2.890 mg H₂O.
 11.660 mg Sbst. verbr. 10.10 ccm
 0.0098 n HCl, 1.66 ccm 0.010-n NaOH (*Kjeldahl*).
 C₆H₉O₃N. Ber. C 50.32, H 6.34, N 9.79.
 Gef.: C 50.27, H 6.14, N 9.90.

Der Körper ist in Wasser leicht, in Essigester und Alkohol etwas
 weniger leicht löslich; in Äther löst er sich nur träge.

Die Ergebnisse der Tafel 2 sind offenbar so zu deuten, dass
 das Formylglycin und vermutlich auch andere Formylamino-
 säuren in Abwesenheit von Formamid nur langsam Kohlen-
 oxyd abspalten und dass die geprüften nicht-substituierten
 Aminosäuren die Kohlenoxyd-Abspaltung aus Formamid kaum
 merkbar begünstigen. Dagegen zersetzen aber die Formyl-
 aminosäuren Formamid unter Kohlenoxyd-Abspaltung recht
 lebhaft. Im Lichte späterer Ergebnisse lässt sich diese Wirkung
 der Formylaminosäuren auf Formamid wahrscheinlich in ganz
 entsprechender Weise deuten wie die gleiche Wirkung anderer
 Acidylaminosäuren (S. 68).

Die untersuchten Aminosäuren allein besitzen also kaum
 die erwartete katalytische Wirkung. Da aber viele katalytische
 Reaktionen nur in Gegenwart von grösseren oder kleineren
 Mengen von Basen oder Säuren in Gang kommen, wurden Ver-
 suche mit Aminosäuren in Gegenwart von Säuren oder Basen
 ausgeführt.

5. Versuche mit gewöhnlichen Säuren.

Die wichtigsten Ergebnisse der Versuche mit gewöhnlichen
 Säuren in Gegenwart oder Abwesenheit von Aminosäuren
 zeigt Tafel 3:

¹⁹⁾ B. 38, 3999 [1905]; 41, 1287 [1908].

Tafel 3.

Wirkung von gewöhnlichen Säuren.

Tempe- ratur	Präparat v. Formamid (S. 5) 0.20 ccm	Zusätze	Strömungs- geschw. des CO ₂ währ. d. Erwärmung ccm/Min.	Ccm CO (760 mm, 20°) in der				P _H (S. 4)
				1.	2.	3.	4.	
157° n.	korr.	A	Pikrinsäure, 0.001 Mol.	etwa 1	5.0			
			» » » »	» »				
			und dl-Prolin » » »	» »	1.8			
160.7°	korr.	B	Phosphorsäure wasserfrei, 0.001 Äquival.	2	2.2; 2.4 (2 Vers.)	3.7		
»	»	»	Phosphorsäure wasserfrei, 0.003 Äquival.	2	8.5; 8.8 (2 Vers.)	3.4		
»	»	»	Phosphorsäure wasserfrei, 0.003 Äquival. und As- paraginsäure, 0.001 Mol.	2	2.5			
»	»	»	p-Toluolsulfonsäure - Mo- nohydrat, 0.001 Mol. ..	2	1.5; 1.9 (2 Vers.)	2.9		
»	»	»	Stearinsäure, 0.500 g	»	1.3	3.9		
»	»	»	Phenol, 0.500 g	»	0.5*)			
»	»	C	Schwefelsäure konz., 0.001 Äquival.	9	12.5	2.0 0.9 0.6		
»	»	B	HCl als Formamid-HCl, 0.001 Äquival.	2	3.3	1.3 0.9 0.4		
100°	»	»	Formamid-HCl wie oben	0.7	0.5			
»	»	»	HCl als Formamid-HCl, 0.00033 Äquival.	»	0.2			
»	»	»	HCl als konz. Salzsäure, 0.001 Äquival.	»	0.1			
»	»	»	Propionsäure, 1.00 ccm..	»	0.1			

*) Nach der ersten halben Stunde wurde weitere 3 ½ Stunden ohne
 Unterbrechung auf 160.7° erwärmt, danach abgekühlt und das Kohlen-
 oxyd ins Azotometer getrieben. Ccm CO: 6.0. Das erhaltene Ergebnis
 deutet ein autokatalytisches Verhalten des Phenols an. Das Phenol bildet
 vielleicht beim Erwärmen in Kohlensäurestrom etwas Salicylsäure, die
 dann als verhältnismässig starke Säure das Formamid zersetzt.

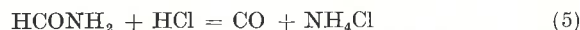
Wie in der Tafel 3 angegeben ist, wurde der Chlorwasserstoff u. a.
 in Form von *Formamid-hydrochlorid* zugesetzt. *Wallach* hat diese Ver-
 bindung schon 1882 aus Formamid und trockenem Chlorwasserstoff
 erhalten und ihre Zersetzung in Ammoniumchlorid und Kohlenoxyd
 beobachtet²⁰⁾ (Gleichung 5). Das Hydrochlorid scheint, je nach den
 Versuchsbedingungen bei der Darstellung, verschiedene Zusammen-
 setzung und Stabilität zu besitzen²¹⁾. Für die vorliegende Arbeit wurde
 trockner Chlorwasserstoff bei etwa 0° in frisch destilliertes Formamid
 langsam eingeleitet und der entstandene Niederschlag baldmöglichst
 abgesaugt und zwischen Filtrierpapier abgepresst. Titration in wässr.
 Lösung mit 0.1-n. Natronlauge mit alizarinsulfonsaurem Natrium als

²⁰⁾ B. 15, 210 [1882]; vergl. auch *Werner*, B. 36, 154 [1903].

²¹⁾ *Röhler*, Ztschr. Elektrochem. 16, 431 [1910]; *Magill*, Ind. engin. Chem.
 26, 613 [1904].

Indicator: Äquiv. Gew. 143. Dies entspricht, falls alles Chlor bei der Titrierung als Salzsäure auftritt, etwa der Zusammensetzung $2 \frac{1}{2}$ $\text{HCONH}_2 \cdot \text{HCl}$. Farblose, etwas klebrige, an der Luft zersetzliche, beim Aufbewahren in gut verschlossener Flasche bei Raumtemperatur längere Zeit haltbare Substanz. Es wurden 143 mg dieses Präparats nebst 0.10 ccm Formamid verwendet, sodass die Gesamtmenge Formamid, frei und gebunden, dieselbe (0.21 g) wie bei den übrigen Versuchen war.

Die Ergebnisse der Tafel 3 zeigen, dass Säuren allgemein Kohlenoxyd aus Formamid recht lebhaft abspalten, und dass die Gegenwart von Aminosäure (Prolin, Asparaginsäure) die Wirkung von Pikrinsäure oder Phosphorsäure nur vermindert, vermutlich wegen der Pufferwirkung der Aminosäure. Verschiedene Säuren beeinflussen die Geschwindigkeit der Kohlenoxyd-Abspaltung aus dem Formamid verschieden stark. Besonders stark wirkt die Schwefelsäure, vermutlich weil sie zum Unterschied von den meisten anderen Säuren wegen ihrer wasserentziehenden Wirkung nicht nur aus Formamid, sondern auch aus durch dessen Hydrolyse entstehender Ameisensäure Kohlenoxyd abzuspalten vermag. Gegenwart von Wasser scheint, falls man das Ergebnis eines Vergleichs zwischen den Versuchen mit Formamid-Hydrochlorid und gewöhnlicher Salzsäure verallgemeinern darf, die Wirkung der Säuren aufzuheben. Die längere Zeit fortgesetzten Versuche mit Schwefelsäure und mit Formamid-hydrochlorid zeigen, dass die zersetzende Wirkung der Säuren bald nachlässt und spätestens mit der Entwicklung einer der Säure äquivalenten Menge Kohlenoxyd praktisch zum Stillstand kommt; die danach längere Zeit andauernde langsame Entwicklung von Kohlenoxyd ist vermutlich der Wirkung von als Nebenprodukt gebildetem Ammoniumformiat (vergl. S. 63) zuzuschreiben. Es dürfte erlaubt sein anzunehmen, dass die Wirkung der Säuren in Analogie mit der Zersetzung des Formamid-hydrochlorids (Gleichung 5) zu formulieren ist:



Die Wirkung der Säuren wäre somit von stöchiometrischen Mengenverhältnissen abhängig und also keine katalytische.

6. Weitere Versuche mit Aminosäuren.

Grösseres Interesse schienen Versuche mit Aminosäuren in Gegenwart gewisser Basen zu bieten. Die Ergebnisse einiger typischer Versuche dieser Art sowie der Vergleichsversuche mit Basen bringt Tafel 4.

Tafel 4.

Wirkung von Basen und Aminosäuren.
Temperatur 157° n. korr. Formamidpräparat A, (S. 5) 0.20 ccm. Strömungsgeschwindigkeit des CO_2 während der Erwärmung etwa 1 ccm/Min.

Z u s ä t z e	Ccm CO (20°, 760 mm) in der ersten $\frac{1}{2}$ Stde
Ohne Zusatz	0.4
Isochinolin, 0.0008 Mol.	0.5
d1-Prolin, 0.002 Mol.	0.7
Isochinolin, 0.0008 Mol. u. dl-Prolin, 0.001 Mol.	1.8
4(5)- Methyl-imidazol, 0.001 Mol.	1.0
» » » » u. dl-Prolin, 0.001 Mol.	2.1

Diese Ergebnisse bedeuten, dass sowohl die Base (Isochinolin, Methylimidazol), wie die Aminosäure (Prolin) allein für sich die Reaktion nur wenig beschleunigt, dass aber die Aminosäure in Gegenwart der Base die Abspaltung von Kohlenoxyd verhältnismässig stark begünstigt.

Es wurde eine grosse Anzahl Versuche mit Verschiedenen Basen und Aminosäuren in verschiedenen Mengenverhältnissen und daneben auch mit Aminosäuren allein ausgeführt. Verwendetes Präparat von Formamid: B (S. 62), 0.20 ccm. Temperatur (korr.) 160.7° oder 160.0°. Die Ergebnisse der Mehrzahl der Versuche seien hier nur summarisch angeben:

a) Glycin (0.001 Mol.) ergab in Gegenwart verschiedener (um 0.001 Mol.) Mengen Chinolin, Piperidin, Triäthylamin, Cinchonin und Piperazin gewöhnlich nur etwa 1.0, höchstens 1.2 ccm Kohlenoxyd in der ersten halben Stunde, in Gegenwart von Isochinolin, Nicotin und Dimethylpyrazin ein wenig mehr (um 1.5 ccm).

b) Asparaginsäure ergab in der gleichen Zeit sowohl allein als in Gegenwart von 0.2 ccm Dimethylanilin, Triäthylolamin oder Chinolin sowie von 0.3 ccm Isochinolin nur wenig, höchstens 0.8 ccm Kohlenoxyd.

c) dl- α -Alanin (0.001 Mol.) beschleunigte allein für sich die Kohlenoxydabspaltung aus Formamid gar nicht, gab aber, mit verschiedenen Mengen Isochinolin versetzt, verschiedene Mengen Kohlenoxyd, die ein Maximum von etwa 2.3 ccm in der ersten halben Stunde erreichten, wenn Aminosäure und Base im molaren Mengenverhältnis 1 : 1.125 verwendet wurden. Ein kleiner Überschuss an Isochinolin über dieses Verhältnis war nicht schädlich, dagegen beeinträchtigte ein kleines Defizit von Isochinolin die Kohlenoxyd-Ausbeute schon wesentlich. In Gegenwart von dl- α -Alanin beschleunigten Nicotin und Dimethylpyrazin die Kohlenoxydabspaltung etwas weniger als Isochinolin, während Chinolin die Reaktion noch weniger fördert; wasserfreies Natriumcarbonat verhinderte in Gegenwart von Alanin die Reaktion vollständig, was vermutlich

auf Zerstörung des im verwendeten Formamid-Präparat anwesenden, die Zersetzung begünstigenden Ammoniumformiats (S. 63) beruht.

d) Versuche mit 0.00125 Mol. Isochinolin in Anwesenheit von 0.001 Mol. folgender Aminosäuren ergaben in der ersten ½ Stunde höchstens 2,3 ccm Kohlenoxyd: Sarkosin, 1-Leucin, dl- α -Alanylglycin, β -Phenyl- α -Alanin, d-Arginin, Asparagin, C-Phenylglycin, N-Phenylglycin und p-Amino-benzolsulfonsäure.

e) Versuche mit 0.001 Mol. folgender Aminosäuren in Abwesenheit von Basen ergaben in ½ Stde höchstens 0.9 ccm Kohlenoxyd: Taurin, Betain, Guanidinoessigsäure, m- und p-Aminobenzoessäure, o- und m.-Amino-benzolsulfonsäure, C-Phenylglycin und β -Phenyl- α -Alanin.

f) Grössere Kohlenoxydmengen wurden mit 3.5 Dibromtyrosin, 5-Amino-salicylsäure (CO₂H: OH : NH₂ = 1 : 2 : 5) und verschiedenen N-acylierten Säuren, z. B. Hippursäure erhalten. Die wichtigsten Ergebnisse zeigt Tafel 5.

Tafel 5.

Versuche mit acyl-, brom- oder hydroxyl-substituierten Aminosäuren.

Formamidpräparat B (S. 5), 0.20 ccm.

Temperatur (korr.)	Z u s ä t z e	Strömungs- geschw. des CO ₂ währ. d. Erwärmung	ccm/Min. ccm CO bei 20° u. 760 mm in d. ersten halben Stunde	P _H (S. 4)
160.7°	1-Tyrosin, 0.001 Mol., und Isochinolin, 0.00125 Mol.	0.7	1.2	5.5
»	1-Tyrosin, 0.001 Mol., und Isochinolin, 0.0025 Mol.	»	1.6	5.5
»	3.5-Dibrom-tyrosin, 0.001 Mol., und Isochinolin, 0.00125 Mol.	»	7.1	5.5
160.0°	3.5-Dibrom-tyrosin, 0.001 Mol.	2	3.8	
160.7°	5-Amino-salicylsäure, 0.001 Mol., und Isochinolin, 0.0025 Mol.	0.7	3,8; 3.9 (2 Vers.)	6.2
160.0°	5-Aminosalicylsäure, 0.001 Mol.	2	1.0	
160.7°	Hippursäure, 0.001 Mol., und Isochinolin, 0.00125 Mol.	0.7	6.1; 5.8 (2 Vers.)	5.2
»	Hippursäure, 0.001 Mol. .	»	4.3; 4.7 (» »)	3.7
139°	Acetylglycin ²³⁾ , Schmp. 203.5°, 0.001 Mol.	2	1.8; 1.8 (» »)	
»	p-Toluolsulfonylglycin ²³⁾ , Schmp. 146°, 0.001 Mol.	»	1.6; 2.1 (» »)	
»	5-Acetaminosalicylsäure ²⁴⁾ , Schmp. 216°, 0.0006 Mol.	»	5.0	

²³⁾ Radenhausen, Journ. prakt. Chem. [2] 52, 438 [1895].

²³⁾ E. Fischer u. Bergmann, Lieb. Ann. 398, 117 [1913].

²⁴⁾ Meldold, Foster u. Brightman, Journ. chem. Soc. London 111, 539 [1917].

Bemerkenswert ist, dass z. B. die Hippursäure und das Dibromtyrosin sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Isochinolin die Kohlenoxyd-Abspaltung aus Formamid begünstigen.

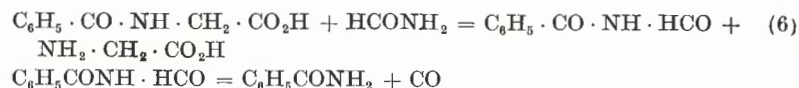
Eine verhältnismässig kräftige Wirkung besitzt also wohl Dibromtyrosin, nicht aber gewöhnliches Tyrosin; wohl Aminosalicylsäure, nicht aber Aminobenzoessäure; wohl Benzoyl-, Acetyl-, sowie Toluolsulfonyl-glycin, nicht aber gewöhnliches Glycin. Die Substituenten Brom, phenolisches Hydroxyl und verschiedene am Aminostickstoff gebundene Acidyle verstärken also die kohlenoxyd-abspaltende Wirkung der Aminosäuren. Besonders gross ist — in Anbetracht der Versuchstemperatur — die Wirkung, wenn sich wie bei der Acetylaminosalicylsäure, in demselben Molekül sowohl phenolisches Hydroxyl als auch Acyl am Stickstoff befinden.

Die genannten Substituenten sind alle mehr oder weniger acidifizierender Natur. Da Säuren im allgemeinen die Kohlenoxyd-Abspaltung aus Formamid begünstigen, erscheint es nicht unnatürlich anzunehmen, dass die Wirkung der Acylaminosäuren, des Dibromtyrosins und der Aminosalicylsäure in der sauren Natur dieser Verbindungen begründet ist. Eine Schwierigkeit scheint dieser Deutung entgegenzutreten, dass nämlich Hippursäure und Dibromtyrosin auch in Gegenwart einer Base (Isochinolin) wirken, und zwar noch kräftiger als in freiem Zustand. Spätere Ergebnisse, die an anderer Stelle²⁵⁾ veröffentlicht sind, werden aber noch zeigen, dass die Wirkung dieser sauren Stoffe in Gegenwart von Isochinolin durch Bildung von katalytisch wirkendem Basen-Kation erklärbar ist, und auch dass die Wirkung von Hippursäure etwa wie diejenige anderer Säuren abklingt.

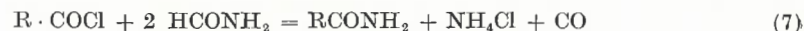
Die Ergebnisse der Einwirkung von Benzoyl- und Acetylaminosäuren gaben Anlass zur Vermutung, dass auch die Formylaminosäuren in Gegenwart von Formamid in gleicher Weise auf dieses zersetzend wirkten; die Kohlenoxyd-Entwicklung mit Formylaminosäuren (Tafel 2) ist ja von derselben Grössenordnung wie beim Versuch mit Hippursäure (Tafel 5). Dass diese Vermutung richtig ist, wurde durch das Ergebnis des Versuchs mit Formylglycin in Gegenwart von Acetamid (Tafel 2) bekräftigt.

Die in Anbetracht der Versuchstemperatur auffallend kräftige Anfangswirkung von Acetylaminosalicylsäure scheint anzudeuten dass die Acylaminosäuren vielleicht doch nicht ausschliesslich als gewöhnliche Säuren wirken, sondern dass eine Acylierung des Formamids, z. B. für Hippursäure nach der Gl. (6), mitspielen könnte:

²⁵⁾ B. 72, 878 [1939].



Eine recht heftige Kohlenoxydabspaltung (3.1 ccm in der ersten $\frac{1}{2}$ Stde bei 100°) wurde beim Erwärmen von *Acetylsalicylchlorid*²⁶⁾ mit Formamid gefunden. Diese Wirkung des Säurechlorids beruht offenbar auf einen Gl. (6) grundsätzlich ähnlichen Vorgang:



Auch nach (6) und (7) sind die Reaktionen nicht katalytisch.

Ein festes, weisses *Sublimat* trat im oberen, kühlen Teil des Reaktionsgefäßes bei den oben angegebenen Versuchen u. a. mit folgenden Aminosäuren auf: Glycin, dl- α -Alanin, l-Leucin, l-Tyrosin, Guanidinoessigsäure, dl- α -Alanylglycin, d-Arginin und Sarkosin, sowohl bei Prüfung der Aminosäuren für sich als — und zwar besonders kräftig — in Gegenwart von Basen. Schwächer war das Sublimat bei den Versuchen mit Asparaginsäure und überhaupt nicht merkbar bei den Versuchen mit Formylaminosäuren (S. 63) und den Versuchen mit anderen N-acylierten Aminosäuren (S. 11) sowie bei den Blindversuchen mit nur Formamid.

Das Sublimat zeigte die Eigenschaften von Ammoniumcarbaminat: Ammoniakgeruch, Aufbrausen mit Salzsäure, Wegsublimieren vom Uhrglas bei Raumtemperatur. Zur näheren Untersuchung wurden 11.25 g Glycin und 30 ccm Formamid (Präparat B S. 62) bei etwa $160^\circ \frac{1}{2}$ Stde im Ölbad erwärmt, das dabei gebildete Sublimat zur Wägung gebracht und die Menge des abgespaltenen Kohlenoxyds gemessen. Ein Versuch, ätherlösliche Verbindungen aus dem Kolbenrückstand des soeben erwähnten Versuchs durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Extraktion mit Äther zu isolieren, ergab nebst ein wenig Formamid nur Ameisensäure (etwa 0.3 g), die offenbar durch Hydrolyse des Formamids entstanden war. 0.5 g des Sublimats wurden durch Erwärmen mit 0.21 ccm Benzoylchlorid in guter Ausbeute (0.15 g) in Benzamid übergeführt und dieses durch Mischprobe identifiziert. Das Sublimat bestand also aus Ammoniumcarbaminat oder -carbonat.

Es lag nahe zu vermuten, dass das Sublimat aus dem beim Zerfall des Formamids frei werdenden Ammoniak und dem Kohlendioxyd des Kohlensäurestromes gebildet worden sei.

Seine Gesamtmenge, 1.28 g, war aber mehr als 40-mal so gross wie die der Menge des Kohlenoxyds, 19 ccm bei 20° und 760 mm, entsprechende Quantität Ammoniumcarbaminat. Das Sublimat musste also hauptsächlich durch irgendeine andere Ammoniak-Abspaltung als durch den Zerfall von Formamid in Kohlenoxyd und Ammoniak entstanden sein. Man kann vermuten, dass die Aminosäure beim Erhitzen Wasser abspaltet unter Bildung von Aminosäureanhydrid (z. B. Glycinanhydrid), wobei Wasser sozusagen in statu nascendi an das Formamid angelagert wird unter Bildung von Ammoniumformiat, das dann in Ammoniak und Ameisensäure gespalten wird (vergl. S. 63), besonders vollständig in Gegenwart von Basen. Das so in Freiheit gesetzte Ammoniak gibt dann im Kohlendioxydstrom das aus Ammoniumcarbaminat bestehende Sublimat.

²⁶⁾ Anschütz, Lieb. Ann. 367, 172 [1909].

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse über den Einfluss von Säuren auf die Kohlenoxydabspaltung aus Formamid beim Erwärmen im Kohlendioxydstrom sind die folgenden:

1. Ganz reines Formamid spaltet in einer halben Stunde bei 160.7° ohne Katalysator bequeme messbare Quantitäten Kohlenoxyd nicht ab (S. 63).
2. Ammoniumformiat, das als gewöhnliche Verunreinigung in Formamid auftritt, begünstigt die Abspaltung (S. 63).
3. Organische und anorganische Säuren, besonders Schwefelsäure, bewirken eine Kohlenoxydabspaltung; die Reaktion kommt aber praktisch zum Stillstand spätestens, wenn eine der Säure äquivalente Menge Kohlenoxyd entwickelt worden ist (S. 64—66).
4. Gewöhnliche Aminosäuren beschleunigen allein für sich die Spaltung kaum merkbar. N-acylierte Aminosäuren, u. a. auch Formylaminosäuren, sowie Dibromtyrosin und Aminosalicylsäure, begünstigen die Spaltung anfangs sehr beträchtlich, die Reaktion kommt aber bald praktisch zum Stillstand. (S. 66—69).

Die Arbeit wird fortgesetzt²⁵⁾.

Helsingfors, Chemisches Laboratorium der Universität.

Taisteluaineiden kemiallisen rakenteen ja fysiologisen vaikutuksen välisestä suhteesta.

Esitelmä Suomen Kemistiseuran kokouksessa 19. 4. 1939.

Olli Ollila.

Kemiallisten yhdistysten joukossa on suuri määrä aineita, jotka vaikuttavat elävään organismiin vahingoittavasti, mutta tästä huolimatta niitä ei voida pitää, tai paremminkin ei voida käyttää taisteluaineina, johtuen siitä, että niillä ei ole riittävässä määrässä sellaisia fysiikallisia ja kemiallisia ominaisuuksia, jotka ovat välttämättömiä sodassa käytettävälle taisteluaineille. Onhan olemassa moniakin myrkyllisiä aineita, jotka jo hyvinkin pienissä määrissä voivat aiheuttaa elimistössä häiriötä ja jopa johtaa kuolemaankin. Vaikkakin myrkyvaikutus on voimakas, on aineen käytölle esteenä se, että sitä ei saada millään yksinkertaisella ja riittävän tehokkaalla tavalla vastustajan välittömään läheisyyteen. Tähän voi olla syynä esim. että aine ei kestä sellaista kuumuutta, mikä syntyy ammuksen räjähtäessä, tai sitten sillä on niin kovin pieni höyrynpaine, että ilmaan ei synny riittävän suurta kaasukonsentratiota, tai sitten sen kemiallinen rakenne voi olla niin kestävä ulkonaisia vaikuttimia, kuten happea ja vettä, esim. ilman kosteutta, vastaan, että se hajaantuu aivan liian nopeasti tehottomiksi yhdistyksiksi. Hyvälle, kenttäkelpoiselle taisteluaineelle on juuri ominaista, että sen fysiikalliset ja kemialliset ominaisuudet ovat sellaisia, että sitä voidaan määrättyllä tavalla, riippuen taktiikan vaatimuksista, saattaa vastustajan välittömään läheisyyteen aineen fysiologisesti vahingollisten ominaisuuksien siitä kärsimättä. Nämä ja monet muut taisteluaineelta vaadittavat ominaisuudet saivat aikaan sen, että maailmansodan aikana 1914—1918 tässä tarkoituksessa tutkituista n. 5,000:sta erilaisesta yhdistyksestä käytettiin kentällä sodan aikana ainoastaan muutamaa kymmentä. Jo yksistään tuon tutkittujen aineiden suuren lukumäärän perusteella voidaan tehdä se johtopäätös, että sopivaa taisteluainetta ei ole keksitty yksinkertaisen sattuman kautta eikä myöskään niiden tietojen perusteella, mitkä näistä aineista olivat maailmansodan aikana, vaan ne

ovat innokkaan ja määrätietoisien kokeilun tuloksia, kokeilun, joka ei rajoittunut yksistään laboratorioihin, vaan joka suoritettiin loppuun sodan myrskyisillä kentillä. Kokeiltujen ja taisteluaineiksi hyväksytyjen yhdistysten rakenteen perusteella yritettiin mahdollisuuksien mukaan rakentaa vastaavia analogisia aineita. Mutta näissä töissä ei useinkaan päästy perin positiviin tuloksiin, ei taisteluaineiden kenttäkelpoisuuteen nähden eikä myöskään edes siinä, mikä koskee aineen fysiologisia ominaisuuksia, joita siltä rakenteensa perusteella odotettiin.

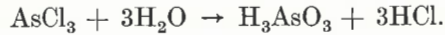
Maailmansodan aikana ja sen jälkeen on tehty paljon tutkimuksia, jotta kyettäisiin täsmällisesti selvittämään taisteluaineen kemiallisen rakenteen ja fysiologisen vaikutuksen välistä suhdetta. Mutta julkisuuteen tulneiden tietojen perusteella tällä tutkimusalalla on vielä runsaasti työmahdollisuuksia, ennenkuin tämä kysymys on koko laajuudessaan perusteellisesti selvitetty. Selvittämättömien kysymysten runsauden tekee kyllä osittain ymmärrettäväksi se, että aika, mikä tähän mennessä on ollut käytettävissä, asettaa omat rajoituksensa. Toisaalta ehkä suuremmassa määrässä kuin aika on rajoittava tekijä salaisuus, joka kätkee hämäryyteensä saavutetut tulokset, joten keskenään verrattavia tietoja on hyvin niukasti käytettävissä. Mutta siitä huolimatta lienee mielenkiintoista tutustua ehkä hypoteettista laatuakin oleviin käsityksiin, jotka koskevat taisteluaineen kemiallisen rakenteen ja fysiologisen vaikutuksen välistä suhdetta.

Suurin osa maailmansodan aikana käytetyistä taisteluaineista oli organisia yhdistyksiä. Sodan alussa käytettiin kuitenkin muutamia epäorganisia aineita kuten arsentrikloridia, bromia, kloria j. n. e. Vaikka näillä aineilla, kloria lukuunottamatta, oli jokseenkin heikot edellytykset menestyä kentällä, vaikutti niiden helppo saanti sen, että niitä käytettiin muutamissa taisteluissa. Monet muut epäorganiset yhdistykset esim. arsenivety, fosforivety, antimonivety y. m. eivät saaneet minkäänlaista kenttäkäyttöä huonojen fysiikallisten ominaisuuksiensa vuoksi, vaikka ne muuten ovatkin voimakkaita myrkyjä.

Eräiden tutkijain mukaan epäorganisten yhdistysten myrkyllisyys riippuu

1. aineen vesiliukoisuudesta;
2. hydrolyysista, joka saa aineen jakautumaan ionisoituviksi yhdistyksiksi;
3. ionisoitumisesta, joka saa aikaan myrkyllisten ionien, erikoisesti H^+ - ja OH^- -ionien syntymisen;
4. valenssista siten, että tyydyttämättömät valenssit antavat myrkyllisempiä yhdistyksiä kuin tyydytetyt. Niinpä ovat kolmiarvoinen arseni ja antimoni myrkyllisempiä kuin viisiarvoiset.

Esimerkkinä hydrolyysin ja ionisoitumisen vaikutuksesta myrkyllisyyteen mainittakoon arsentrikloridi ja kakodylihapo (CH₃)₂AsOOH. Arsentrikloridi on voimakkaasti ärsyttävä, mutta kakodylihapo on miltei vaaraton. Arsentrikloridi hajaantuu veden vaikutuksesta arsenihapokkeeksi H₃AsO₃ ja suolahapoksi.



Arsenihapoke ionisoituu vaikuttavaksi As-radikaliksi ja suolahappo syövyttäväksi H⁺-ioniksi. Kakodylihapo ei sensijaan ionisoidu juuri ollenkaan.

Onko nyt yksistään luotettava tällaiseen selitykseen, on hyvin kyseenalaista, koska on olemassa monia muita samankaltaisia yhdistyksiä, joiden vaikutusta eivät kykene selvittämään tämän laatuiset oletukset. Elävä organismi on niin monivivahteinen reaktioissaan vieraiden yhdistysten kanssa, että niiden selvittäminen ei ole vielä hetikään loppuunsaorittu. Vaikeasti selitettävyyden, taisteluaaineista puheen ollen, ymmärtää hyvin kun otetaan huomioon, että niiden vaikutus kohdistuu niin moniin erilaisiin ruumiin kudoksiin kuten ihoon, keuhkoihin j. n. e. sekä vereen ja lipoideihin, valkuaisaineisiin ja moniin muihin.

Taisteluaaineiden ominaisuudet liikkuvat hyvin laajalla alalla, mutta siitä huolimatta niillä on yhteisenä ominaisuutena se, että ne ärsyttävät kudoksia, joiden kanssa ne joutuvat kosketuksiin. Sopivana taisteluaineeksi, joka vaikuttaa hengityselimiin, voitaisiin muutamain tutkijain mielestä pitää jokaista kiinteätä, nestemäistä tai kaasumaista yhdistystä, joka joutuessaan kosketuksiin ilmatiehyiden tai keuhkorakuloiden kanssa vaikuttaa vettä poistavasti. Niinpä ovat monet kemialliset yhdistykset, joista jakautumisen kautta syntyy helposti happoja, osoittautuneet sopiviksi taisteluaineiksi. Happojen vaikutus, sen jälkeen kun ne syntyvät elimistössä, perustuu siihen, että ne

1. neutralisoivat ruumiin solujen alkaliset osat ja muuttavat siten p_H:n;
2. saostavat valkuaisaineita, erikoisesti globulineja;
3. poistavat soluista vettä.

Mutta ennenkuin jokin yhdistys voi vaikuttaa ruumiiseemme, täytyy sen olla kaasumainen tai jos se on neste tai kiinteä aine, on sitä käsiteltävä niin, että se muuttuu hyvin hienojakoiseksi, siis sumutilaan (nestepisaroiiksi) tai pölyksi (kiinteiksi hiukkasiksi) ellei sitä saada suorastaan sellaisenaan reagoimaan ihon kanssa. Tällöin on taisteluaineen vaikuttaakseen, niinkuin kaasumaisenakin, kyettävä tunkeutumaan organismiin t. s. sen täytyy olla

- a) vesiliukoinen
- b) rasvaliukoinen.

Paitsi näitä ominaisuuksia täytyy taisteluaaineella olla riittävä reaktiokyky, jotta jo sangen pienet määrät kykenisivät saamaan aikaan vastustajan vahingoittumisen. Jokaista ainetta, joka voi vaikuttaa elävän olennon hengityselinten kautta siihen tappavasti 5 min. aikana sisäänhengitettynä kun sitä on 4 gr/m³:ssä, voidaan pitää sopivana taisteluaineeksi, jos se muuten täyttää taisteluaineelle asetettavat vaatimukset.

Niinkuin jo mainittiin oli maailmansodassa käytetyistä taisteluaaineista suurin osa organisia yhdistyksiä, jotka miltei poikkeuksetta sisältävät molekylissään joko halogeneja, rikkiä, arsenia, tyyppiä tai -NH₂, -NO₂, -CN y. m. ryhmiä. Näiden atomien ja atomiryhmien läsnäolo sekä hyvin suuressa määrässä myöskin aineen molekyläriinen rakenne ovat määrääviä taisteluaineen fysiologisille ominaisuuksille. Mutta niinkuin alussa huomautettiin, ei erikoisia säännönmukaisuuksia ole suuresti havaittavissa, verrattaessa keskenään eri taisteluaineita. Tämä nähdään esim. siitä, että halogenipitoisissa yhdistyksissä kasvaa ärsytysvaikutus halogenin atomipainon mukana. Bromasetonilla BrCH₂COCH₃, on voimakkaampi kyynelärsytys kuin klorasetonilla ClCH₂COCH₃, samoin bentsyljodidi C₆H₅CH₂J ärsyttää voimakkaammin kuin vastaava bromidi tai kloridi. Sitävastoin kuolettava vaikutus kulkee aivan päinvastaiseen suuntaan. Bromfosgeni COBr₂ on paljon vaarattomampi kuin fosgeni COCl₂ ja brompikriini myrkyttömämpi kuin klorpikriini Cl₃CNO₂ j. n. e.

	Ärsytysraja mg/m ³	Sietämättömyysraja mg/m ³	Kuolettavuustulo
BrCH ₂ COCH ₃	1	10	4,000
ClCH ₂ COCH ₃	18	100	3,000
C ₆ H ₅ CH ₂ J	2	30	3,000
C ₆ H ₅ CH ₂ Br	4	60	6,000
COBr ₂	ei ole ilmoitettu arvoja		
COCl ₂	5	20	900
Br ₃ CNO ₂	30	—	16,000
Cl ₃ CNO ₂	2	50	2,000

Ärsytysrajalla tarkoitetaan pienintä ainemäärää kuutiometrissä, joka vielä aistitaan. Sietämättömyysraja ilmaisee sen ainemäärän kuutiometrissä, jota ihminen vielä voi juuri sietää lyhyen hetken. Kuolettavuustulo

$$c \cdot t = V$$

on kahden tekijän c ja t:n tulo, jossa c on kysymykseentulevan sisäänhengitetyn kaasun väkevyys mg/m³:ssa ja t on vaikutusaika minuuteissa. Kuta pienempi tämä tulo on, sitä myrkyllisempää on taisteluaine. Tämä tulo riippuu hyvin huomattavassa

määrässä kaasupitoisuudesta ja vaikutusajasta, joten sen arvo jossain määrin vaihtelee samalla aineella. Tässä ja yleensä kirjallisuudessa ilmoitetut arvot ovat vain siis eräänlaisia keskiarvoja, mutta siitä huolimatta niitä voidaan käyttää verrattaessa eri taisteluaineiden myrkyllisyyttä keskenään. Resorptivisesti vaikuttavilla taisteluaineilla täytyy ottaa mukaan n. s. myrkyttömyystekijä, e, jolloin,

$$(c - e) \cdot t = V.$$

Kaasupitoisuuden täytyy ylittää siis määrätty raja ennenkuin mitään myrkyvaikutusta esiintyy. Niinpä ihminen voi hengittää esim. hiilimonoksidia tai syanivetyä, jos kaasupitoisuus ei ylitä määrättyä rajaa, vahingoittumatta. Sensijaan fosgeni, paikallisesti vaikuttavana myrkkynä, pienessäkin määrin sisäänhengitettyinä vaikuttaa vahingollisesti.

Halogenien luvusta on yleensä sanottava, että yksi halogeni molekyllissä antaa aineelle ärsyttäviä ominaisuuksia, kun sensijaan useampien halogenien läsnäolo nostaa tappavia ominaisuuksia. Esim.

	Ärsyt.	Sietäm.	Kuolettav.	
$\text{ClCOOCH}_2\text{Cl}$	2	50		ärsyttää
ClCOOCCl_3	5	40	500	tukehduttaa
Cl_2CHNO_2				ärsyttää
Cl_3CNO_2	2	50	2,000	tukehduttaa

Kahdessa viimeisessä on huomattavana tekijänä nitrorryhmä. Näin siis ilmenee halogenien vaikutus näissä yhdistyksissä, mutta on olemassa aineita, joiden myrkyllisyys voi kokonaan hävitäkin kun molekyyliin tulee riittävästi halogeneja. Paitsi halogenien luvulla on myöskin niiden paikalla molekyllissä huomattava vaikutus taisteluaineen fysiologisiin ominaisuuksiin. Niinpä ovat alifaattisessa sarjassa ketonit, joissa halogeni on β -asennossa, paljon ärsyttävämpiä kuin ne, joissa se on α -asennossa.

β -kloretylmetyylketoni	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	ärsyttää
α -kloretylmetyylketoni	$\text{CH}_3\text{COCHClCH}_3$	
β -klorpropionihaponetyliesteri	$\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	ärsyttää
α -klorpropionihaponetyliesteri	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	

Aromaattisessa sarjassa saadaan ärsyttäviä aineita, jos halogeni on sivuketjussa. Jos se on renkaassa ei aineella ole ollenkaan vahingollisia ominaisuuksia. Esim.

Bentsylbromidi	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	ärsyttää
Bromtoluoli	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$	ei ärsytä.

Fysiologinen vaikutus johtuu edellä mainituissa taisteluaeineissa niissä olevien halogenien erilaisesta liikkuvaisuudesta ja reaktiokyvystä.

Jos nyt verrataan toisiinsa näitä ja muita taisteluaineita, jotka molekyllissään sisältävät vain C, H, O, N ja halogeneja, niin voidaan yleensä sanoa, että mitä helpommin taisteluaineet hydrolysoituvat sitä myrkyllisempiä ne ovat t. s. niillä on suhteellisen pieni kuolettavuustulo:

$\text{O} (\text{CH}_2\text{Cl})_2$	400	ClCOOCCl_3	500	Hydrolysi nopea
$\text{O}(\text{CH}_2\text{Br})_2$	400	COCl_2	900	
HCN	1,000—4,000	ClCN	2,000	Hydrolysi hidas
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{J}$	3,000	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	6,000	
	2,000	Cl_2	7,500	Ei juuri ollenkaan Cl_3 CNO_2

Näiden taisteluaineiden erilaisia myrkyllisyyksiä ei voida kuitenkaan pitää suorastaan verrannollisina niiden hydrolysinopeuteen, vaan on se lisäksi riippuvainen suuressa määrässä niiden erilaisista reaktiokyvistä ja reaktionopeuksista. Fysiologinen vaikutus kulkee useimmiten samaan suuntaan kuin aineen reaktionopeuskin. Reaktionopeudesta on seurauksena, että nämä taisteluaineet vaikuttavat etupäässä paikallisesti, niillä ei ole useinkaan huomattavia resorptivisia ominaisuuksia. HCN ja CO tekevät tässä suhteessa poikkeuksen. Näiden suuri kuolettavuustulo johtuu siitä, että niiden varsinainen vaikutuspiiri on niin suuri, kun ne kulkeutuvat veren mukana ja kärsivät siten huomattavan väkyyden pienenemisen. Paitsi näin häviää niitä myöskin uloshengityksen mukana ruumiista huomioonotettavia määriä. Ärsyttäviltä taisteluaineilta puuttuu resorptivinen ominaisuus miltei kokonaan ja sentähden niiden vaikutuskin havaitaan hyvin pienistä määristä.

Jos nyt lähemmin tarkastetaan fosgenia ja sen aikaansaamia vaikutuksia, niin ei voida varmuudella sanoa, mihin sen voimakas myrkyllisyys perustuu. Jo aivan mitättömän pienissä kaasupitoisuuksissa sisäänhengitettyinä se muuttaa keuhkorakkuloiden seinämiä siten, että kuolemaan johtavia sairauksia voi ilmetä. Aiheutuuko tämä hajaantumattomasta fosgenista tai vapautuneesta suolahaposta, on epävarmaa. Mutta voidaan kuitenkin sanoa, että tähän on syynä hajaantumattoman fosgenin suuri myrkyvaikutus, koska suolahappo sinänsä on 800 kertaa vaarattomampaa kuin fosgeni. Fosgenilla on lisäksi oma omituinen hajunsa, joka poikkeaa suolahaposta, ja siis myöskin oma fysiologinen vaikutuksensa, jonka aiheuttaa sen suuri reaktiokyky. Fosgeni muuttaa keuhkon seinämät niin, että ne läpäisevät verinesteitä hyvin helposti ja siten muutamien tuntien kuluessa voivat täyttää keuhkot verioplasmalla ja näinollen saada aikaan jopa tukehtumiskuolemankin.

Fosgenin vaikutusta on yritetty selittää myöskin johtuvaksi sen resorptivisista ominaisuuksista, mutta eläinkokeet ovat kumonnet tämän oletuksen, koska fosgenia suuriakin määriä vereen ruiskutettaessa ei saada näkyviin samanlaisia voimakkaita myrkkövaikutuksia, jotka vastaisivat keuhkoissa tapahtuvaa reaktiota.

Difosgeni, eli klormuurahaihapon trikloformetyylesteri ClCOOCCl_3 , suhtautuu fysiologisesti aivan samoin kuin fosgenikin. Tämä on hyvin ymmärrettävää, koska se hajaantuu helposti kahdeksi fosgenimolekyyliksi



Aivan samalla tavalla kuin fosgeni pienissä väkevyyksissä, näyttää myöskin Cl_3CNO_2 , klorpikrini, suhtautuvan fysiologisesti. Sen vaikutus hengityselimissä johtunee kuitenkin yhdistyksen hapettavista ominaisuuksista, mutta vielä on lopullisesti selvittämättä, mikä molekyylin osa tällöin toimii hapettimena. Jotkut tutkijat selittävät sen johtuvan vapautuvasta typpihapokkeesta, mutta tätä ei ole vielä saatu osoitettua aivan varmasti. Paitsi paikallisesti vaikuttavia myrkköominaisuuksia, klorpikrinillä on lisäksi aika huomattavat resorptiiviset ominaisuudet. Se kykenee hapettamaan m. m. veren hemoglobinin methemoglobiniiksi.

Näiden ärsyttävien ja tukehduuttavien taisteluaineiden rakenteeseen perustuva fysiologisen vaikutuksen selitys on siis vielä aika problemaattinen ja työtä vaativa. Tutkimusta vaikeuttaa erikoisesti elimistön rakenteen monivivahteisuus, johon ne kohdistuvat, sillä niiden vaikutuspiiriin kuuluvat kuitenkin ehkä suurimmalta osalta fermentit ja entsymit. Näitähän on elimistössä vaikka kuinka paljon ja ne ovat lisäksi hyvin alttiita reagoimaan, joten selitysmahdollisuuksien luku tulee hyvin suureksi.

Kokonaan toisenlaisia reaktio-ominaisuuksia ja fysiologisia vaikutustapoja on taisteluaineilla, jotka molekyylissään sisältävät muita atomeja esim. rikkiä. Näiden yhdistysten tutkiminen on osoittanut, että rikkiatomi lisää aineen myrkyllisyyttä. Rikkiatomin valenssilla on hyvin huomattava vaikutus myrkyllisyyden suuruuteen ja laatuun. Vahingollisimmilta näyttävät symmetrisesti rakentuneet aineet, jotka ovat tyyppejä $\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{R}$, sitten seuraavat R_2SO ja R_2SO_2 . Jos rikki esiintyy korkeimmalla valenssillaan yhdistyksessä, kasvaa sen myrkyllisyys huomattavasti alkoholiradikalien liittymisen kautta. Yhdistykset, joissa on useampi rikkiatomi, eivät ole erikoisen vaarallisia. Halogenien liittäminen rikkipitoiseen yhdistykseen voi toisinaan lisätä myrkyllisiä ominaisuuksia oikein runsaasti ja samalla tietenkin muuttaa fysiikallisia ominaisuuksia.

Rikkipitoiset taisteluaineet liukenevat yleensä helposti rasvoi-

hin ja kykenevät senvuoksi tunkeutumaan aika nopeasti lipoidirikkaiden soluseinämien läpi, jossa ne, ollen myöskin jossain määrin vesiliukoisia, hydrolysoituvat ja siten synnyttävät vahingollisia ioneja. Yleensä näyttää siltä, että mitä suurempi jakautumiskoeffisientti, t. s. rasvaliukoisuus- ja vesiliukoisuuskoefisientin välinen suhde on, sitä suurempi taipumus taisteluaineella on tunkeutua solukoihin ja siellä tehdä hävitystyötään.

Jos näillä perusteilla tarkastetaan n. s. taisteluaineiden kuningasta, sinappikaasua, β - β -diklordietylsulfidia, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, voitaisiin sen erinomaiset ominaisuudet selittää johtuvan seuraavista seikoista. Ensiksikin se on aivan symmetrinen rakenteeltaan. Siinä on kaksiarvoinen rikki ja organisia radikaleja, jotka tekevät sen erinomaisen rasvaliukoiseksi. Lisäksi siinä on halogeneja β -asennossa, jotka hydrolysoituvat ja sen johdosta tulevat ionisoituviksi.

Näistä ominaisuuksista on seurauksena, että se joutuessaan kosketuksiin ihon kanssa, tunkeutuu lipoidirikkaisiin soluihin, saa aikaan niiden kuoleutumisen hydrolysoitumisensa kautta, mutta myöskin muista syistä, joita ei ole vielä perusteellisesti selvitetty. Sinappikaasun vaikutus tuntuu ja ilmenee vasta useiden tuntien jopa vuorokaudenkin kuluttua. Tämä johtunee sen suuresta jakautumiskoeffisientista rasvojen ja veden välillä sekä sen hyvin hitaasta hydrolyysistä, mistä aiheutuu, että vaikutavien hajaantumistekijöiden määrät kasvavat niin hitaasti, että momentanisista fysiologisista ilmiöistä ei esiinny.

Sinappikaasun vaikutus selitetään myöskin johtuvaksi sen kyvystä muodostaa ihon ja sen alla olevien kudosten kanssa soluille vahingollisia aineita. Eräiden tutkijain mukaan on valkuaisaineiden hajaantumistuloksilla, tässä tapauksessa histamiinilla, kolinilla ja adenylihapolla erittäin huomattava osa. Sen lisäksi voivat tulla kysymykseen rikkipitoiset kondensatio- ja additiotulokset. Amerikalaisten mielestä on vahingollisuuteen syynä sinappikaasun yhtyminen aminohappoihin, joka saa aikaan aineenvaihtohäiriöitä, josta sitten seuraa kudosten degeneroituminen.

Syynä siihen, että sinappikaasu ei vaikuta ihon pintakerrokseen, voidaan pitää sitä seikkaa, että pinnan reaktio on hapan, kun se sensijaan sisempänä on alkalinen. Voi olla, että pH sisemissä kerroksissa on optimaalinen diklordietylsulfidin aikaansaamille fermentatiivisille tapahtumille tai sitoutumiselle valkuaisaineiden kanssa, josta sitten aiheutuvat aineenvaihtohäiriöt.

Sinappikaasun ihosaastutuskokeet ovat osoittaneet, että riittävän suurissa määrissä käytettynä sillä on myöskin resorptivisia ominaisuuksia, jotka voivat johtaa kuolemaankin, mutta tällöin ei sinappikaasu itse vaikuta, vaan pikemminkin sen vaikutuksesta syntyneet myrkylliset aineenvaihduntatulokset.

Se johtopäätös, että sinappikaasun vaikutus ei aiheudu yksistään hydrolyysistä, voidaan tehdä siitä, että sen hapettumistuloksista dikloretylsulfoni, $O_2S(CH_2CH_2Cl)$, omaa aivan samantyyppiset fysiologiset ominaisuudet kuin sinappikaasu itse, mutta vaikutukset ilmenevät ja kehittyvät nopeammin kuin sulfidilla, vaikka vesi ei vaikuta siihen juuri ollenkaan hydrolyyttisesti. Syy siihen, että sulfoni suhtautuu fysiologisesti näin, saa selityksensä sen erilaisista fysiikallisista ominaisuuksista sekä sen organismissa aikaansaamista myrkyllisistä hajaantumistuloksista.

Vielä vaikeampi on selittää täysin pätevästi sinappikaasun voimakasta fysiologista vaikutusta, jos sitä verrataan muihin dietylsulfidista saatuihin kloreraustuloksiin, joiden joukosta mainittakoon m. m. seuraavat tyydyttämättömät yhdistykset



joilla ei ole minkäänlaisia rakkoja muodostavia ominaisuuksia. Myöskin muilla kloriderivateilla, jotka kaikki mahdolliset siitä on valmistettu, on paljon heikommin ilmenevät vaikutukset.

Samoin on vielä selvittämättä, miksi sinappikaasusta saadulla sulfoksidilla

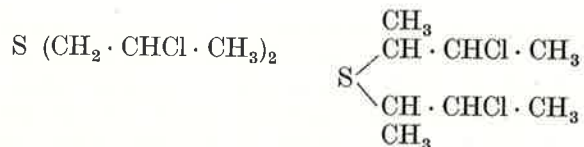


ei ole syövyttäviä ominaisuuksia, kun sensijaan sulfonilla, joka on rikin korkeampi hapetusaste, on tällaisia vaikutustapoja.

Sinappikaasua vastaavalla bromiyhdistyksellä, $S(CH_2CH_2Br)_2$ on vielä voimakkaampi myrkyvaikutus. Tämä johtunee bromisinappikaasun paljon suuremmasta taipumuksesta hydrolysoitua.

Paitsi ihoon, vaikuttaa sinappikaasu samoin kuin bromisinappikaasukin jo hyvin pienissä määrissä käytettynä hengityselimiin ja yleensä kaikkiin kudoksiin, joiden kanssa ne joutuvat kosketuksiin.

Rikkipitoisissa aineissa, joissa halogeni on jossain muussa asennossa kuin β -asennossa rikkiin nähden, on myrkyvaikutus miltei olematon niinkuin nähtiin dietylsulfidin halogenijohdannaisissa. Paitsi etyliryhmiä voidaan rikkiin liittää muitakin alifaattisia hiiliketjuja, mutta näissä täytyy myöskin halogenien olla β -asennossa rikkiin nähden.



Nitror ryhmän liittäminen tällaiseen molekyyliin lisää sen myrkyllisyyttä.

Vielä suuremmassa määrässä kuin rikkiatomi on arseniatomi myrkyllisten ominaisuuksien aiheuttaja taisteluaaineissa. Säännöllisesti ovat yhdistykset, jotka sisältävät kolmiarvoisen arsenin, myrkyllisempiä kuin yhdistykset, joissa on viisiarvoinen arseni. Arsenin lisäksi sisältävät taisteluaaineina käytetyt yhdistykset organisia radikaleja, halogeneja, tai syani- ja rodani-ryhmiä. Organisten radikalien laadun ja luvun perusteella saadaan yhdistyksiä, joilla on erilaiset vahingolliset ominaisuudet. Niinpä on huomattu yleensä, että:

1. Etyliradikalin sisältävät taisteluaaineet ovat myrkyllisempiä kuin vastaavat metylyihdistykset:

	Ärsyt.	Sietäm.	Kuolettav.
CH_3CH_2AsO		7	
$CH_3CH_2AsCl_2$	1	10	3,000
CH_3AsCl_2	2	25	3,000

2. Yhden fenyyliradikalin sisältävät As-yhdistykset eivät riitä voimakkuudessa kahdella fenyyliryhmällä varustetuille yhdistyksille.

	Ärsyt.	Sietäm.	Kuolettav.
$C_6H_5AsCl_2$		16	
$(C_6H_5)_2AsCl$	0.1	1	4,000
$(C_6H_5)_2AsCN$	0.1	0.25	4,000

3. Substituenttien liittäminen fenyyliradikaliin heikentää arsenipitoisen taisteluaineen vahingollisia ominaisuuksia. Niinpä $(CH_3C_6H_4)_2AsCl$ ärsyttää huomattavasti heikommin kuin difenyylarsinkloridi. Halogenin läsnäolo arsenipitoisessa organisessa aineessa antaa yleensä sille ärsyttäviä ja syövyttäviä ominaisuuksia. Halogeneihin nähden on merkille pantava, että kloriyhdistykset ovat huomattavasti voimakkaampia kuin vastaavat Br ja J yhdistykset. Ärsytysvaikutus saadaan runsaasti kohoamaan, jos organiseen arsenipitoiseen molekyyliin liitetään -CN tai -SCN ryhmiä.

Arseniyhdistykset hydrolysoituvat aika helposti, mutta niiden syövyttävää ja ärsyttävää vaikutusta ei voida selittää niin, että se johtuisi yksistään siitä, vaan huomattavina tekijöinä ovat näiden aineiden suuri rasvaliukoisuus ja resorptiiviset y. m. ominaisuudet. Arsenipitoisista taisteluaineista hydrolyysin kautta syntyvät tulokset ovat useimmiten itsekin hyvin voimakkaita myrkyjä, jotka jo sinänsä vaikuttavat tuntuvasti.

Eräiden tutkijain mielestä perustuu arseniyhdistysten ärsytys siihen, että ne, tunkeutuessaan hermoaineeseen, vähitellen hajaantuvat arseniksi, joka sitten saa aikaan hiljalleen kasvavan

kylläkin huomattavat ja moninaiset ennenkuin tämä kysymys on lopullisesti ratkaistu. Siitä huolimatta on yritetty kehittää monia teorioita, joilla voitaisiin suorastaan yhdistyksen rakenteesta päättää sen fysiologiset ominaisuudet, ja on siinä rajoitetussa määrin onnistuttukin. Mutta täytyy sanoa, että jokaisella niillä on omat heikkoutensa ja puutteellisuutensa, jotka tekevät niiden yleispätevyyden hyvin kyseenalaiseksi. Teoriat kyllä ovat osaltaan auttamassa niihin päämääriin pyrittäessä, jotka tähtäävät uusien taistelukelpoisten yhdistysten valmistamiseen ja siksi ne ovat myöskin taisteluainekemian alalla paikallaan.

Zusammenfassung.

Wegen des geringen Alters der Kampfstoffforschung und der Tatsache, dass beinahe alles geheim gehalten werden musste, ist es heute noch nicht möglich, allgemeine Gesetzmässigkeiten über die Beziehungen zwischen chemischer Struktur und schädlicher Wirkung der Kampfstoffe klar auszusprechen. Dennoch hat man, wegen des besonderen Interesses, das diese Frage besitzt, im Vortrag versucht einige Betrachtungen zugeben, die diese Frage klarmachen.

Über die Darstellungsweise einiger C-, C, N- und C, N, N'-substituierter Barbitursäuren

von

Helge Aspelund.

Systematische Untersuchungen über die besten Kondensationsbedingungen für die Synthese einiger N-, N, C- und N, C, C-substituierter Barbitursäuren sind unlängst von mir zusammen mit Herrn L. Lindh¹⁾ ausgeführt worden. Es schien mir von Interesse zu sein, in diesem Zusammenhang zu untersuchen, wie ein *aryls substituierter* Ester nicht nur mit Phenylharnstoff und Acetyl-methylureid sondern ausserdem mit unsubstituiertem Harnstoff und mit einem disubstituierten Harnstoff, welcher dieselben Substituenten wie die monosubstituierten Stoffe enthält, reagieren würde.

Phenylmalonester wurde mit diesen Harnstoffen in Gegenwart von Natriumäthylat in abs. Äthylalkohol unter verschiedenen Bedingungen zur Reaktion gebracht, wobei die betreffenden Barbitursäuren, von den Harnstoffen abhängig, in wechselnden Ausbeuten erhalten wurden. In diesem Zusammenhang wurden ausserdem die Bedingungen für die Kondensation des C-Benzyl- und C-Äthylmalonesters mit Methyl-phenyl-harnstoff untersucht.

Die 5-Phenyl-barbitursäure²⁾ ist früher aus Phenylmalonester und Harnstoff mit Natriumalkoholat als Kondensationsmittel in abs. Alkohol unter Druck bei 100° (5 St.) dargestellt worden. Alkoholat und Harnstoff waren dabei im Überschuss vorhanden. Über die Ausbeute liegt keine Angabe vor.

Lund³⁾ hat durch Einwirkung von Magnesiummethylat in Methylalkohol auf molare Mengen Phenylmalonester und Harnstoff (24 St., 60—70°) eine gute Ausbeute bei der Kondensation erhalten (83 Proz. und dazu Phenylmalonsäuremethyl-ester zurückgewonnen).

¹⁾ Acta Acad. Aboens., Math. et Phys. XI, 10.

²⁾ D. R. P. 247952.

³⁾ C. 1936. I. 2096.

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass die Kondensation mit Natriumäthylat schon auf dem Wasserbade ohne Überschuss an Alkoholat und Harnstoff rasch mit guter Ausbeute verläuft. Nach 1 1/2 St. war die Ausbeute schon 70 Proz. und nach 3 St. war die Reaktion mit 80 Proz. Ausbeute praktisch beendet.

Die 1.5-Diphenyl-barbitursäure und die zwei folgenden Barbitursäuren sind nicht früher synthetisiert worden. Die Bildung der 1.5-Diphenyl-barbitursäure verlief, wie aus der früheren Untersuchung über die Kondensationen mit Phenylharnstoff zu erwarten war⁴⁾, sehr rasch. Die Ausbeute war schon nach 30 Min. 66 Proz. und nach einer Stunde war die Reaktion fast zu Ende gegangen. Das Natriumsalz war in diesem Fall löslicher in abs. Alkohol als dasjenige der 5-Phenylbarbitursäure.

Da die Ausbeuten bei der Darstellung der 5-Phenyl-1-methylbarbitursäure schlechter als bei den oben erwähnten Synthesen ausfielen, wurden die Reaktionsbedingungen verschiedentlich variiert. Die Ausbeuten bewegten sich um 55 Proz. Das beste Ergebnis (60 Proz.) wurde im Ölbad (110—120°) erhalten. Die Kondensationsgeschwindigkeit mit dem Methylharnstoff war etwa dieselbe wie mit dem gewöhnlichen Harnstoff, also langsamer als mit Phenylharnstoff. Dasselbe habe ich übrigens auch bei der Kondensation von Äthyl- und Diallylmalonester mit den entsprechenden Harnstoffen festgestellt.

Die Bildung der 1.5-Diphenyl-3-methyl-barbitursäure verlief schnell schon bei Wasserbadtemperatur. Die Ausbeuten waren aber schlecht (20—22 Proz.), obwohl die Mengen der Reaktionspartner und die Temperatur variiert wurden. Bei höherer Temperatur schien die Ausbeute etwas schlechter zu werden.

Hepner und Frenkenberg⁵⁾ haben die Anwendung höherer Temperatur bei der Kondensation von monosubstituierten Malonestern mit Methyl-phenyl-harnstoff empfohlen. Da ich, wie oben erwähnt wurde, festgestellt habe, dass die Kondensation auf dem Wasserbade schnell verläuft, wurde untersucht, ob vielleicht die schon früher bei höherer Temperatur synthetisierten 5-Benzyl- und 5-Äthyl-1.3-phenylmethyl-barbitursäuren in dieser Weise vorteilhaft dargestellt werden könnten.

Die Darstellung der 5-Benzyl-1.3-phenyl-methyl-barbitursäure ist von mir in anderem Zusammenhang früher beschrieben worden⁶⁾. Auch in diesem Fall verlief die Kondensation auf dem Wasserbade mit etwas besserer Ausbeute als bei höherer Temperatur.

Die früher von Hepner und Frenkenberg bei höherer Temperatur dargestellte 5-Äthyl-1,3-phenyl-methyl-barbitursäure (Ausb.

⁴⁾ Acta Acad. Aboens., Math. et Phys. XI, 10.

⁵⁾ B. 65, 123 (1932).

⁶⁾ Aspelund, Acta Acad. Aboens., Math. et Phys. X, 14.

nicht angegeben) kann auch leicht durch Kondensation auf dem Wasserbade erhalten werden.

Aus der Untersuchung ist zu schliessen, dass Phenylmalonester mit Harnstoff und einigen substituierten Harnstoffen mindestens ebenso schnell wie der Äthylmalonester reagiert. Von den untersuchten Harnstoffen setzt sich nur der Phenylharnstoff bedeutend rascher um als die übrigen. Methyl-phenylharnstoff reagiert am langsamsten.

Aus den Versuchen mit Phenylmalonester findet man, dass kleinere Variationen in den Mengenverhältnissen der Reaktionspartner und der Temperatur die Ausbeuten nicht wesentlich verbessern können. Die Ausbeuten sind von den verschiedenen Harnstoffen abhängig. Es ist möglich, dass andere Kondensationsmittel als Natriumäthylat die Ausbeuten der Barbitursäuren beeinflussen können.

Beschreibung der Versuche.

5-Phenyl-barbitursäure.

Die Säure wurde in ähnlicher Weise wie früher beschriebene, mono-5-substituierte Barbitursäuren dargestellt⁷⁾, wobei das Natrium und der Harnstoff in geringem Überschuss verwendet wurden. 1.1 Äquiv. Natrium wurden in durch Magnesiummethylat gründlich entwässertem abs. Alkohol gelöst, 1 Mol Phenylmalonester und 1.1 Mol Harnstoff zugefügt und eine Anzahl solcher Mischungen, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, unter Rückfluss verschieden lange Zeiten gekocht. Die Fällung wurde abgesaugt und in Wasser (etwa die achtfache Menge des angewendeten Esters) gelöst. Die Lösung wurde allmählich mit konz. Salzsäure versetzt und die ausgeschiedene 5-Phenyl-barbitursäure abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

T a b. 1.

Zeit in Stdn.	1 1/2	2	3	6
Ausbeute % d. Theorie ...	70	77	80	81
Abgesaugte Fällung in g. . .	3.24	3.43	3.63	3.57

Aus der alkoholischen Mutterlauge konnte nichts nennenswertes herausgearbeitet werden. In den Versuchen wurde 4 g Phenylmalonester verwendet.

⁷⁾ Aspelund, Acta Acad. Aboens., Math. et Phys. X, 14, und XI, 10.

1.5-Diphenyl-barbitursäure.

Die Ausgangsstoffe wurden in denselben molaren Mengen wie bei der Darstellung der 5-Phenyl-barbitursäure verwendet, und die Kondensation sowie die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts in derselben Weise durchgeführt. Die Löslichkeit der Natriumverbindung in Alkohol ist jedoch beträchtlich, weshalb man bei der quantitativen Isolierung der Säure die Aufarbeitung der alkoholischen Mutterlauge nicht unterlassen darf. Die auskrystallisierte Menge des Natriumsalzes machte in den Versuchen etwa 75—80 % der angewendeten Estermenge aus. Die Natriumverbindung wurde in etwa der vierfachen Menge Wasser gelöst und mit einem Überschuss an konz. Salzsäure vorsichtig versetzt.

Die alkoholische Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Lösung zweimal mit Äther ausgeschüttelt und die Säure mit konz. Salzsäure ausgefällt. Die Säure fiel erst ölig aus, krystallisierte aber bald beim Reiben.

Für die Analyse wurde die Säure aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 191—92°.

0.0828 g Subst.: 0.2075 g CO₂, 0.0334 g H₂O
 C₁₆H₁₂O₃N₂ Ber. C 68.57 H 4.32
 Gef. » 68.37 » 4.52

1.5-Diphenyl-barbitursäure ist ziemlich löslich in Alkohol, dagegen schwerlöslich in Benzol und Äther.

T a b. 2.

Zeit in Stdn.	1/2	1	2
Ausbeute % d. Theorie	66	69	70

5-Phenyl-1-methyl-barbitursäure.

Natriumalkoholat, Phenylmalonester und Acetyl-methyl-harnstoff wurden erst in den bei 5-Phenyl-barbitursäure angegebenen molaren Verhältnissen zur Reaktion gebracht. Da die Ausbeuten der 5-Phenyl-1-methyl-barbitursäure ziemlich schlecht waren, wurden Versuche mit mehr Acetyl-methyl-harnstoff und in einem Fall auch mit mehr Natriumalkoholat angestellt. Schliesslich wurde auch ein Versuch im Ölbad ausgeführt und dabei zeigte sich, dass die Ausbeute verbessert wurde. Während der Kochung schied sich ein wenig Substanz voluminös aus, die aber nur im ersten Versuch isoliert wurde. Daraus konnten nur sehr wenig 5-Phenyl-1-methyl-barbitursäure herausgear-

beitet werden. In den folgenden Versuchen wurde der Alkohol sogleich ohne Rücksicht auf die Fällung im Vakuum verdampft und der Rückstand in Wasser (sechsfache Menge der angewendeten Malonestermenge) gelöst. Nach dem Ausäthern wurde die Lösung mit konz. Salzsäure sauer gemacht und die ausgeschiedene Substanz abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Für die Analyse wurde die Säure aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 241—42°.

0.1017 g Subst.: 0.2249 g CO₂, 0.0441 g H₂O
 C₁₁H₁₀O₃N₂ Ber. C 60.55 H 4.62
 Gef. » 60.31 » 4.85

Die 5-Phenyl-1-methyl-barbitursäure ist sehr schwerlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, am besten löst sie sich in Eisessig und Alkohol.

T a b. 3.

	Zeit in Stdn.	Äquiv. Na	Ureid Mol.	Ausb. % d. Th.
Wasserbad ...	2	1.1	1.1	47
» ...	4	»	»	54
» ...	8	»	»	56
» ...	3	»	1.3	56
» ...	4	1.5	»	55
Ölbad	2	1.1	»	60

Die Ausbeute vom ersten Versuch in dieser Tabelle ist vielleicht etwas zu niedrig.

1.5-Diphenyl-3-methyl-barbitursäure.

Die molaren Verhältnisse der Ausgangsstoffe und die Kondensationsbedingungen wurden wegen der schlechten Ausbeuten an Säure recht viel variiert. Die Bemühungen höhere Ausbeuten zu bekommen, waren aber ohne Erfolg. Immer wurden fast dieselben Ausbeuten erhalten. Nach der Kondensation wurde wie gewöhnlich der Alkohol im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst, ausgeäthert und die wässrige Lösung mit konz. Salzsäure versetzt. Die Fällung wurde abgesaugt und gewaschen. Für die Analyse wurde die Säure durch fraktionierte Ausfällung aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure gereinigt. Die reinste Fraktion schmolz bei 174—75°, nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 177—78°.

0.1212 g Subst.: 0.3091 g CO₂, 0.0532 g H₂O
 C₁₇H₁₄O₃N₂ Ber. C 69.36 H 4.80
 Gef. » 69.55 » 4.91

1.5-Diphenyl-3-methyl-barbitursäure löst sich in Alkohol und Benzol, in Äther ist sie sehr schwerlöslich.

T a b. 4.

	Zeit in Stdn.	Äquiv. Na	Methyl-phenyl-harnstoff	Ausb. % d. Th.	
Wasserbad	2	1.1	1.1	20	
»	4 $\frac{3}{4}$	»	»	22	
»	12	»	»	22	
»	4	0.9	1.2	21	
»	11	2	1.5	22	
Ölbad	2	1.1	1.1	19	100—125°

5-Benzyl-1.3-methyl-phenyl-barbitursäure.

Natriumalkoholat (1.1 Äquiv.), Benzylmalonester (1 Mol) und Methyl-phenyl-harnstoff (1.05 Mole) wurden in abs. Alkohol (siebenfache Menge der angewendeten Malonestermenge) teils auf dem Wasserbade, teils im Ölbad kondensiert. Die Aufarbeitung geschah wie bei der 1.5-Diphenyl-3-methylbarbitursäure, doch wurde der Alkoholrückstand in mehr Wasser (12-mal der angewendeten Estermenge) gelöst und die Lösung mit n Salzsäure sauer gemacht. Die Säure fiel ölig aus, kristallisierte aber bald beim Reiben.

T a b. 5.

	Zeit in Stdn.	Ausb. % d. Th.
Wasserbad	4	54
»	8	65
Ölbad	4	61

5-Äthyl-1.3-methyl-phenyl-barbitursäure.

Die Ausgangsstoffe wurden in denselben molaren Mengen wie bei der Darstellung der 5-Benzyl-1.3-methyl-phenyl-barbitursäure verwendet, die Kondensation und Aufarbeitung des Reaktionsprodukts in derselben Weise durchgeführt. Nach der Isolierung der Säure wurde die saure Mutterlauge noch mit Äther extrahiert. Die Ätherrückstände waren beträchtlich, aber fast gleich gross, weshalb auf die mühsame Aufarbeitung verzichtet wurde. Doch konnte festgestellt werden, dass sie zum Teil aus 5-Äthyl-1.3-methyl-phenyl-barbitursäure bestanden.

T a b. 6.

Zeit in Stdn.	3	6	12
Ausbeute % d. Th. (mit Ätherrückstand)	61	75	79
Ausbeute % d. Th. (ohne Ätherrückstand)	45	59	62

Herrn Stud. chem. *G. A. Holmberg*, der als Assistent die Darstellung der 5-Benzyl- und 5-Äthyl-1.3-phenyl-methyl-barbitursäure ausgeführt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

Drag av den mediterrana vulkanismen.

Föredrag hållet vid Kemistklubbens vid Åbo akademi årsmöte
den 20 april 1939

av

H. Hausen.

Som bekant har den schweiziske geokemisten och mineralogen P. Niggli uppdelat jordens magmabergarter uti trenne serier, väl karaktäriserbara genom kemiska och mineralparagenetiska särdrag: alkalikalkserien, natronserien och kaliserien. Den förstnämnda, som har den största utbredningen, kännetecknas kemiskt därav, att den mol. summan *alk*¹⁾ understiger *al*:summan, varvid överskottet av sistnämnda ansluter sig till *c* under bildning av framför allt anortitmolekylen. Natronserien åter uppvisar en relativt större mängd natron än kali, och är där summan av *alk* lika med eller större än *al*. Kaliserien slutligen har som namnet anger, relativt mera kali än natron, varvid liksom i natronserien summan *alk* är större eller lika med *al*. Nämnda kemiska särdrag ha i mineralogiskt hänseende den konsekvensen, att alkalikalkserien uppvisar ymnigt med plagioklasfältspat, då ju även *c* är rikligt närvarande, medan natronserien karaktäriseras av albitisk fältspat eller — vid bristande tillgång på kiselsyra — av dess ersättare nefelin eller sodalitgruppens mineral, och vidare därav, att Na:ferrisilikat uppträda bland de mörka mineralen. Kaliserien slutligen har som typisk fältspat sanidin eller ortoklas eller mikroklin, eller (vid bristande tillgång på kiselsyra) leucit. En vid sidan av den höga kalihalten hos de mera basiska typerna rikligt uppträdande *mg*:halt medför bildning av biotit, eller ock av kombinationen leucit + olivin. — Tidigare hade Beche uppdelat magmabergarterna uti blott tvenne serier, den *p a c i f i s k a* och den *a t l a n t i s k a*, motsvarande å enda sidan alkalikalk- å andra sidan alkalimagmerna (alltså Na- och K-magmerna sammanslagna), emedan man trott sig finna, att den förra gruppen samlar sig till Stilla oceanens, den senare till Atlantiska oceanens område. Nämnda beteckningar ha även hållit i sig

¹⁾ Niggli's parameterbeteckning.

till våra dagar, om än den geografiska innebörden tack vare anhopningen av »undantag» alltmer förlorat sitt berättigande. Icke förty har dock Niggli benämnt sin kaliserie »*m e d i t e r r a*», därmed antydande, att den är mest typiskt företrädd i det mediterrana området, d. v. s. Italien, närmare sagt i dess yngre vulkaniska bildningar på halvöns mellersta avsnitt.

Då vi nu gå att i största korthet behandla drag av den mediterrana vulkanismen, åsyftas i främsta rummet kaliseriens representanter inom den apenninska halvön. Nämnda vulkaniska bildningar var föredr. i tillfälle att något lära känna under exkursioner i början av innevarande år, varvid resan utsträcktes även till Etna på Sicilien.

Italiens vulkaniska bildningar.

Vi skola nu till en början kasta en blick på Italiens vulkaniska områden i tur och ordning, därvid begynnande med de nordligaste och fortskridande söder ut.

Den långsträckta apenninska halvöns vulkaniska bildningar ävensom rester av sub-vulkaner (vulkaniska härdar i form av lakkoliter etc.) och i anslutning därtill liknande bildningar på öarna i närheten uppvisa rätt så varierande aspekter. Man kan skönja olika beskaffade magmatiska provinser, av vilka den mellanitalienska kaliprovinen är den största. Magmernas varierande sammansättning betingar ävenså olikheter i fråga om de vulkaniska manifestationerna själva och därigenom även olikheter i vulkanbergens yttre och inre skapnad.

I fortsättningen skall föredraganden icke taga befattning med äldre magmer, utan hålla sig enbart till geologiskt sentida bildningar, nämligen sådana, som härstamma från tertiär- och kvartärperioderna samt från subrecent och recent tid. De recenta bildningarna företräda Italiens aktiva vulkaner, vilka som känt äro Vesuvius, Etna, Stromboli, Vulcano och Vulcanello, de tre sistnämnda tillhörande de Lipariska öarna.

I Norditalien finnes ett litet, väl avgränsat vulkaniskt område, en grupp av höjder, resande sig ur den lombardiska slätten, *Colli Euganei* eller *Euganeerna*. Vi ha här ett antal frameroderade vulkanhärdar, lakkoliter från tertiärtiden, medan alltså vulkanbyggnaderna, som förr krönte taket av dessa »härdar», äro för länge sedan förstörda²⁾. Man har här en mycket brokig följd av mestadels porfyriska magmabergarter, intruderade i kritformationens lager, som här kallas för »scaglia». Plagioklastraktyter överväga, och ha en i det närmaste »pacifisk» sammansättning. Vid sidan därav har man även lipariter, samt å andra sidan basiska bergarter, de sistnämnda tillhörande

²⁾ Möjligen med undantag för det centrala massivet Monte Venda (liparit).

en äldsta period av vulkanism. Området hör magmatiskt tydligt ihop med Alpernas unga magmer av djupbergartshabitus, vilka alltså även äro »pacifiska».

Den magmatiska eruptionsföljden i Euganeerna är ännu ej närmare fastställd, men synes som sagt hava börjat med basiska (basaltiska) lavar och tuffer, av liknande sammansättning som de i det vicentinska området (Colli Berici etc.). Dessa genombröto först de här uppträdande sedimentformationerna. En följande aktivitetsperiod låter betydligt surare magmer frambräta: traktyter, lipariter och ryoliter jämte deras klasmatica. Till slut uppträder åter basisk magma, bildande gångar i traktyterna. Intrusivkropparna hava som påpekats, mestadels lakolitiska former, de ha stelnat under ett tak av sediment, men äro bergarterna det oaktat porfyriskt utbildade. Kontaktinverkan synes hava varit ganska ringa.

Om vi från Euganeerna begiva oss över Apenninerna till Toscana, finna vi här inom de stora överskjutningsvecktäckenas struktur talrika massiv av magmabergarter, dels intrusiva, dels som rester av vulkanbyggnader, höjande sig över omgivningarna. Magmerna här äro rätt kiselsyrerika till sin sammansättning och ha vid frambrötandet varit ganska viscosa. Detta har delvis haft till följd bildning av domala upphöjningar av lava (»Quellkuppen»), dels hava även verkliga stratovulkaner bildats. De förnämsta massiven uppträda inom ett bälte, som sträcker sig utmed kusten ända ned till närheten av Rom. Viktigast är Monte Amiata, NW om Orvieto, ett betydande traktytiskt bergmassiv, d. v. s. en utslocknad vulkan, i vars närhet den kända kvicksilvergruvan Abbadia San Salvatore är belägen.

De toscanska magmerna ha framträngt under eocen och miocen tid. Bergarterna äro som nämnt delvis kiselsyrerika, omfattande s. k. toscaniter, ciminiter, ryoliter men även basalter. De flesta bergartsanalyserna hänföra sig till Monte Amiatalavorna. Toscaniten är en kvartsmonzonitisk bergart av vulkanisk utbildningsform, som för både basisk plagioklas och ortoklas samt stundom även kvarts, är alltså en av trakydoleriternas sura typer. Ciminiten är mera basisk vulkanit förande samma slags fältspater samt vid sidan av augit även olivin. Den tillhör trakydoleriternas basiska grupp. Vi återkomma till samma bergart i samband med den romerska vulkaniska provinsen, där den uppträder uti en äldre vulkanisk fas.

Toscanas vulkaniska och intrusiva magmer från tertiärtiden uppvisa även de liksom Euganeerna nära anklang till de alpina magmerna (de äro pacifiska), men en tydlig alkalin betoning, där kalihalten är relativt hög (ortoklas, biotit) även i de mera basiska, *mg*:rikare leden. Dock är *alk*:summan knappast högre än *al*:summan.

Komma vi sedan till den romersk-neapolitanska kvartära och recenta vulkaniska provinsen av utpräglade »mediterrana» magmer. Detta område sträcker sig från den stora explosionskratern Lago Bolsena i norr till Vesuvius inbegräpet i söder (sydost). Området uppvisar ett stort antal numera utslocknade vulkaner och maarer (explosionskratrar) så när som på Vesuvius, vilket vulkanberg ju fortfarande befinner sig i aktivitet. I övrigt upphörde de vulkaniska yttringarna mestadels redan långt före historisk tid, och etruskerna, den förromerska tidens inbyggare i Latium, grävde sina bostäder och gravkamrar i de mäktiga tuffavlagringar, vilka av floderna i djupa dalar genomskurits. Detta hindrar dock ej, att de flesta vulkanformer äro ganska väl bibehållna.

Den ifrågavarande magmaprovinen kan lämpligen uppdelas på tvänne, en nordligare och en sydligare. Den förra kännetecknas framför allt genom sina stora explosionskratrar, men även genom sin rikedom på klasmatica, d. v. s. aska, lapillmassor och bomber och andra grova ejectamenta, i förhållande till vilka lavorna mången gång alldeles träda tillbaka. Kratrarna äro delvis av betydande omfång, och besitta calderatyp. Frågan är om de icke efter utbrotten ansenligt förstörats genom instörtningar. Ifrågavarande kratrar intagas nu för det mesta av sjöar. Mellan vulkancentra täckes bygden av enormt vidsträckta askavlagringar av mörka färgtoner, den karaktäristiska undergrunden i den romerska Campagnan. Tiberns dalgång är inskuren i denna avlagring, som av de flesta italienska geologer anses hava avsatts i havet.

Bolsenakratern, den nordligaste av dessa vulkancentra, är tydligen ej en enhetlig bildning, utan sälla sig därtill vissa sekundärkratrar. Mest träffar man i denna trakt klasmatica produkter av lös beskaffenhet, i vilka floderna skurit sig in. Lavorna tillhöra vulsiniterna, alltså trakydoleritserien, förande både plagioklas och ortoklas, den senare fältspaten i övervikt. Dock finnas även mera basiska och tillika leucitförande typer, s. s. orvietiten, därjämte en leucittefrit med nefelin, vidare leucitit etc., m. a. o. en ganska stor variation av magmer är förhanden inom detta vulkaniska centrum. Differentiationstendenserna äro tvänne, å ena sidan mot den toscanska provinsens å andra sidan mot den latinska (romerska) provinsens magmer. Kalibetonade äro båda.

Ett intressant studiefält erbjuder Monti Ciminitrakten sydost om Bolsena. Här har man egentligen tvänne sammanvuxna vulkancentra, Monte Cimini i egentlig mening och Monte Vico ringvall inkl. dess »centralkon» Monte Venere strax intill (S om). Utbrottsprodukterna äro här av rätt så blandad art.

I det nordligare komplexet, Monte Cimini, som till övervägande del består av tuffer, och för den skull är ganska illafaren

av erosionen, anträffas i huvudsak trakydoleritiska produkter (trakyt enl. *vom Rath*) av vilka den s. k. ciminiten intager en mellanställning mellan trakyster och andesiter. Den innehåller såväl sanidin som olivin, en ganska ovanlig mineralkombination. Vidare finner man som äldsta produkt en tuffilkande bergart av likaså trakydoleritisk sammansättning kallad »peperino», medan åter de yngsta lavorna i Monte Cimino äro leucitförande.

Den stora ringvallen Monte Vico är mycket väl bibehållen, och kraterbotten intages av en sjö, Lago di Vico. Vallen uppbygges av klasmatica till största delen, såsom talrika skärningar i vallen utvisa. Dessa ask- och lapillilager föra massor av bomber och block av mycket leucitrika bergarter innehållande tumnagelstora och större leucitkristaller. Samtliga dessa egenomliga lavabergarter äro starkt vittrade, så att de vid beröring falla sönder. Inom ringvallen reser sig vid den norra sidan en »centralkon», Monte Venere (Venusberget), bestående av en leucittrakyt (»petrisco»). Samma bergart återinnes som lava och block även i ringvallen. Vidare anträffas leucitbasanit och i de sista utbrottsprodukterna — även en trakyt. Från den västra krateranden hava utflutit även lavaströmmar av en annan bergart, kallad vulsinit, en trakydolerit av mindre basisk sammansättning än ciminiten, och liknande den som omnämndes från Bolsenaområdet. — Bergarten leucitit, som är vanlig längre sydligare, har *ej* anträffats i Ciminitrakten.

Lago Bracciano med omgivande bergland bildar ett formligt kraterlandskap, som för tanken på månens yta. En stor del av de ofta cirkelrunda depressionerna intages av sjöar, andra äro torra. Störst är den förstnämnda sjön, vars kraterväggar och sidor blotta lager av klasmatica, men även leucitrika lavar. Dock finnas vid sidan av dessa liksom i de nordligare trakterna, leucitfria bergarter. Sistnämnda kunna anses som de suraste leden av trakydoleriterna, de som föra såväl kalifältspat som plagioklas och kunna jämföras med lavorna i Monte Amiata (Toscana). De kallas därför även för toscaniter. De leucitförande bergarterna tillhöra leucititer, leucittefriter och leucitfonoliter. De bilda lavaströmmar, som nå långt ut i omgivningen av Lago Bracciano och växla med klasmatica, i vilka sistnämnda block av dessa leucitrika lavar skymta fram.

Sydost om Rom ligger den väldiga vulkanbyggnaden Colli Laziali, eller Albanerbergen, innehållande utom själva centralkratern, Campo di Annibale, även flera andra kratrar eller maa-rer, delvis vattenfyllda (Lago Albano, Lago Nemi). Även här finner man i stor utsträckning klasmatica produkter, om än lavaströmmar vid olika tider runnit åt skilda håll, en till närheten av Porta San Sebastiano i utkanten av (det sedermera uppståndna) Rom. Dessa lavar äro alla leucitrika, mestadels

leucitofyr och leucitit, varav en bekant fyndort finnes i Capo di Bove utanför nämnda port. Via Appia antica följer denna lavaström på en längre sträcka. — Medan tuffen i den romerska Campagnan anses hava avsatts submarint, är det tydligt, att Albanerbergens klasmatica utkastats medan trakten var höjd över havet, alltså under senare tidsskeden. Man har dels den s. k. »lava sperone», en slaggtuff, dels en egendomlig, rätt fast cementerad tuff med stora mineralinneslutningar och även kalkstensfragment m. m., kallad »peperin», växlande med skiktad lapilli och tuff. Sperone innehåller bl. a. leucit, granat(melanit), augit, magnetit, nefelin och hauyn. Tusculum-berget består av sperone. Peperinmassan har en mycket vidsträckt utbredning och utgör tillika den yngsta vulkaniska bildningen. Dessa peperinavlagringar äro vackert exponerade i de branta inre sidorna av Albano-kratern.

Till den nord-romerska provinsen må vi ännu räkna den likaledes utslöcknade vulkanen Rocca Monfina, en vulkanbyggnad av väldiga dimensioner med en central caldera-krater och en väl bevarad ringvall med en diameter av 6 km. Flankerna i öster uppbära dock ett antal parasitkratrar. Vulkanen höjer sig i ett kalkstenslandskap som ett självständigt morfologiskt element, ung. 50 km NNW om Neapel.

I Rocca Monfina, som är en typisk stratovulkan, skönjer man tydlig tolika skeden av aktivitet. Äldst äro leucitlavor, sedan följa leucittefriter och överst i flankerna har man en mantel av trakyttuff. Detta sammanhänger därmed, att den relativt unga centrala vulkanproppen, Monte Santa Croce, resande sig i ringvallens mitt, är uppbyggd av en trakydoleritisk bergart, en vulsinit (biotitvulsinit) av mera intermediär sammansättning (SiO_2 ung. 56 %). Yngst äro dock basiska, olivinbasaltiska lavar, framträdande särskilt i de nämnda parasitkonerna. Huvuddelen av vulkanen uppbygges dock av de leucitiska produkterna.

Inom den sydromerska (neapolitanska) provinsen ha vi främst att nämna Vesuvius, världens måhända bäst undersökta och »protokollförda» vulkan, resande sig i fonden av Golfo di Napoli och vilande på ett underlag av trias — och kritformationens dolomiter, resp. kalkstenar jämte tertiära leror. Vesuvius, som även är en stratovulkan, tillhör den s. k. sammansatta typen med en ny vulkankon inom en äldre caldera (Monte Somma), vars södra rand dock genom explosioner förstörts. De i dagen synliga lavorna och de lösa utbrottsprodukterna bestå nästan alla av leucitrika bergarter, av vilka de äldsta äro ett slags trakydolerit (orvietiter), sedan följde basaltoida leucittefriter (ot-tajaniter), uppbyggande den egentliga Sommaranden, och slutligen, från och med utbrottet 79 e.Kr. leucititer med något plagioklasfältspat (vesuviter). Ur dessa bergarter finner man,

att den mediterrana tendensen tilltager med eruptionernas fortskridande³⁾.

Efter 1936 års utbrott utkastar Vesuvius endast slagg, avsättande sig som en kon i centrum av den nu nästan lavafyllda kratern.

Genom djupborringar i Vesuvius' omgivning har man konstaterat, att dessa leucitförande utbrottsprodukter underlagras av trakytiska lavar och tuffer tillhörande den s. k. »Ur-Somma-vulkanen», Vesuvius äldsta bildningar.

Vända vi oss till Campi Flegrei väster om Neapel, ha vi här ett liknande »månlandskap» som i Braccianotrakten med en mängd väl bibehållna kratrar, vilka delvis ligga så tätt, att de inkräcka på varandras utrymme. Dessa kratrar äro nästan alla uppbyggda av trakyter och deras tuffbildningar, tillhörande olika skeden av aktivitet. För närvarande (under de senaste århundradena) hava inga utbrott ägt rum, det sista skedde 1538, då Monte Nuovo vid Pozzuoli uppkom. Endast solfatarverksamhet förmärkes i kratern Solfatara belägen i nämnda stad. På det närbelägna Ischia ägde ett annat utbrott i historisk tid rum, nämligen 1302, då en trakylavaström (Arso) göt sig ända ned till havet.

De äldsta, Na-trakytiska lavorna och tufferna äro samtida med det tidigare nämnda Ur-somma och tillhöra den s. k. »piper-nofasen». Därpå följde en serie av våldsamma utbrott, avsättande bl. a. den gula neapolitanska tuffen (den andra flegreiska fasen), som sträcker sig (under Vesuvius) ända till Pompeii. Över denna gula tuff följa lager av tillsvämmande tuffer och gruslager motsvarande den tredje flegreiska fasen (pimpstens-pozzolan- och lapillilager). Den yngsta bildningen, Monte Nuovo alstrade leucitförande trakylalavor och -tuffer, i motsats till de äldre bildningarna, vilka äro trakyter och trakydoleriter av leukokrat sammansättning. Den mest basiska typen är en vulsinit (jfr ovan).

Kratrarna äga karaktären av explosionskratrar eller calderas, av vilka somliga äro vattenfyllda (Lago Averno).

Gå vi sedan vidare mot söder utmed den apenninska halvön, finna vi på gränsen till provinsen Basilicata, inne i kalkstensberggrund, den numera utslocknade vulkanen *Monte Vulture*, vitt skild från Italiens alla övriga vulkaniska bildningar. Lavorna äro hauyntrakyt och hauynofyr, och därjämte finnas mäktiga agglomerat-, lapilli- och askavlagringar, innehållande melanit, som ej träffas i lavorna. Detsamma gäller olivin. Magmerna visa en försvagad mediterrän tendens, med dragning åt den atlantiska (kali-ijolitiska — *Niggli*).

³⁾ Jfr schemat vid uppsatsens slut!

Et na på Sicilien, Europas största aktiva vulkan, är även den en stratovulkan, bestående alltigenom av basaltiska bergarter, lavar, slagger, lapilli och aska. Basalterna äro rika på plagioklas samt föra augit, något olivin och titanomagnetit. Tendensen är i allmänhet pacifisk med en mot nutiden mera framträdande atlantisk sådan. — Slagg- och lapillikoner markerande flankeruptioner finnas mångenstädes i sluttningarna — ostsidan dock i allmänhet undantagen. Man räknar ej mindre än 200 parasitkratrar. Dessa äro i stort sett ordnade utefter väldiga sprickor, som radiellt utlöpa från vulkanmassivets centrala del. 1928 års stora lavaeruption ägde dock rum ur en större nybildad krater uppe invid huvudkratern, vilken förra har kallats Bocca subterminale.

Lavorna och klasmatica uppvisa magmatiskt släktskap med de gabbrodioritiska och även de alkaligabbroida typerna: de närma sig essexiterna och theraliterna till sin kemiska sammansättning; den pacifiska tendensen har alltså under senare skeden fått i någon mån giva vika för en atlantisk.

De lipariska öarna uppvisa en pacifisk magmatisk serie med basalter, andesiter och lipariter. De aktiva vulkanerna Stromboli och Vulcano föra bland senare utbrottsprodukter kalirikare magmer, motsvarande de tidigare omnämnda toscanska vulkanernas, d. v. s. de uppvisa en begynnande mediterrän tendens.

Pantelleria ön i sundet mellan Sicilien och Tunis sammansättes av vulkaniska bildningar av evisitiska (natronsyenitiska) nordmarkitiska och alkaligabbroida magmer, alltså av utpräglad atlantisk tendens.

Sardiniens vulkaniter skola vi i detta sammanhang icke beröra.

Överblick av Italiens ungvulkaniska magmasviter.

Pacifiska magmatyper ha vi företrädde i Euganeerna, varvid utom basalter även plagioklastrakyter och lipariter (ryoliter) uppträda som lakkolitiska massor, i ett fall (Mte Venda) ev. som rester av en vulkanbyggnad. Resorption av kalkstensberggrunden (scaglia) har här ej ägt rum. Magmerna visa delvis ankläng till atlantiska typer och äga över huvud nära överensstämmelse med de plutoniska massiven Biella — Traversella — Bergell i de italienska alperna, men å andra sidan visa de ett visst närmande även till kaliprovinserna längre söderut.

Toscans vulkaniter och intrusiva bildningar äro av trakydoleritisk och ryolitisk, men även basaltisk sammansättning och tillhöra egentligen liksom Euganeerna, den alpina differentiationsviten, ehuru här en märkbar stegring av kalihalten, även vid sidan av stegrad magnesiahalt äger rum, vilket kommer till uttryck i de cimitiska bergarterna med sanidin och

olivin. Såsom *Niggli* framhåller, kunna Toscanas vulkaniter anses bilda en bro mellan den alpina magmatiska sviten och den stora mellanitalienska magmaprovinserna.

Inom denna sistnämnda provins ha vi alltså de mest renodlade mediterrana typerna, företrädda av leucitförande lavar och även klasmatica, ehuru vid sidan av dem även trakytiska och trakydoleritiska bergarter äro förhanden. Ifrågavarande trakt kan betraktas som leucitens egentliga hemland så att säga. (Man har dock även i andra delar av världen, särskilt i Nordamerika liknande bergartssviter). Det finnes massor av varianter av dessa leucitförande bergarter, mestadels av intermediär eller basisk sammansättning, beskrivna av olika författare, vilka dock använt sig av en tyvärr något olika terminologi. K_2O -halten är genomgående hög i förhållande till Na_2O -halten, men kiselcyran är sparsamt företrädd, vilket ju är en av betingelserna för att foiden leucit över huvud skall bildas. De kiselcyrerikare trakydoleriterna föra i stället för leucit sanidin vid sidan av plagioklasfältspat. Leucitbergarterna äro sålunda i allmänhet »undermåttade». Vidare observeras att magnesiahalten är rätt hög, och kalihalten visar ej tendens att avtaga, fastän sistnämnda tillväxa. Detta framkallar uppträdande av mineralkombinationen leucit + olivin (ev. blott av biotit såsom hos biotitvulsiniten, en trakydolerit). I de nordligare delarna av området ha vi de surare trakydoleriterna med sin kombination av ortoklas (sanidin) och plagioklas, men utan leucit, samt de mera basiska ciminerna, vilka vid sidan av nämnda fältspater föra olivin och augit.

De trakytiska och fonolitiska utbrottsprodukterna på ön Ischia och delvis även i Campi Flegrei bilda i viss mån ett undantag från den mellanitalienska kaliprovinserna typer, i det en tydlig atlantisk tendens gör sig märkbar.

Monte Vulture tillhör den atlantiska serien med vissa mediterrana drag. Etna är som nämnt pacifisk, varvid observeras en mot nutiden tilltagande atlantisk tendens hos utbrottsprodukterna. Det synes vara sannolikt, att vi uti Etnalavorna ha representanter för Salsima underlaget, alltså av assimilation opåverkade ur-magmer härstammande från stora djup.

De Lipariska öarnas vulkaner äro som nämnt i huvudsak pacifiska med basalter och andesiter från ett äldre, högaktivt skede, medan senare utbrott framfört mera kiselcyrerika magmer av kvartsandesitisk, liparitisk och liknande sammansättning. Dock finner man hos de aktiva vulkanerna (Stromboli, Vulcano och Vulcanello) i nutiden en stegrad kalihalt, vilket gör att magmerna närma sig den toscanska provinsens. Strombolis färskas lavar äro dock alboranitiska (kalkrika) basalter till en del.

Kaliprovinsernas uppkomst.

Överblickar man medelhavsområdet vulkaniska bildningar i sin helhet, finner man, att den mellanitalienska kaliprovinserna snarare är att betrakta som ett »undantag». Det är fråga dels om kalibasalter, dels om kalitrazyter och trakydoleriter, vilkas mångfald av typer delvis kan förklaras genom en magmatisk differentiation, men till en del tydligen har annat ursprung. Det synes nämligen, som om de leucitrika bergarterna vore omöjliga att erhålla genom fraktionering vid kristallisationen, och att alldeles särskilda betingelser erfordras för deras uppkomst. Den av *N. L. Bowen* uppställda förklaringen till de kalirika pechstenarnas bildning genom utfraktionering av tidigare bildade plagioklasrika magmadelar kan ej tillämpas i förevarande fall (närmast med tanke på Vesuvius' lavar), emedan man icke känner dylika äldre fraktioner rika på natron och kalk.

Den faktor som synes vara av mest ingripande betydelse vid nämnda sällsamma kalianrikning, är väl assimilation av dolomit- och kalkstensberggrund (trias- och kritformationen) uppbyggande som känt undergrunden i mellersta Italiens stora brottregion innanför Apenninernas kedja. Detta framhålles av den schweiziske petrologen dr *A. Rittmann*, tidigare medarbetare i *Imm. Friedlaenders* vulkanologiska Institut i Neapel och en av de bästa kännarne av Vesuvius och dess magmageologi.

Enligt *Rittmann* bottnar kalirikedomen icke i en assimilation av kalirika sediment (ty dylika finnas här ej), utan i en kontinuerlig upptagning i magmahärden av triasdolomitens närmast överliggande partier, vilka fullständigt resorberas vid nedsjunkandet. Genom denna karbonatbergartsassimilation erhålla de magmatiska gaserna (vattenånga + svavelväte och saltsyra) en kraftig tillökning av resurgent kolsyra jämte mera vattenånga. Detta höjer givetvis gastrycket inifrån, vilket i sin tur medför, att natronhalten i form av flyktiga silikat diffunderar ut i omgivningen (kontaktgården), där en utkristallisation bl. a. av nefelin äger rum. Härigenom anrikas relativt den i magman befintliga kalihalten.

Tack vare dolomitassimilationen anrikas magman likaså på magnesia och kalk, blir alltså mera basisk, varvid mineral som diopsid och kalkrika plagioklaser samt olivin och biotit uppkomma. Kiselcyran som sålunda bindes vid de nya baserna, räcker ej mera till att låta kalihalten bilda sanidin eller ortoklas, utan leucit blir följden. Med andra ord, vi få i huvudsak leucitbasaltiska bergarter. I de fall då en dylik assimilation ej varit i tillfälle att utveckla sig, såsom i de Flegreiska fälten eller på ön Ischia, finna vi ej leucitbergarter, utan »oförvanskade», tämligen atlantiska magmer — trazyter och fonoliter.

Här föreligger alltså ett exempel hämtat från det endogena

ämneskretsloppet på en selektiv anrikning av kali⁴⁾. Från det exogena kretsloppet känna vi redan några liknande fall, nämligen dels i fråga om de kolloidala lersedimentens absorption av kalialter, under det natronsalterna »passera igenom», samt vidare vid indunstningen i lagunära bassänger av koncentrerat havsvatten. I sistnämnda fall bildas en restsaltlösning (förutsatt att indunstningen drives tillräckligt långt) rik på kalium-magnesiumklorid, ev. givande upphov till högklassiga kalialter vid slutlig utkristallisation (Stassfurter Abraumsalze).

Den ovannämnda *Niggli*'ska kaliserien omfattar som bekant icke endast de inom Italien företrädda typerna (trakydoleritiska och kalibasaltiska bergarter) utan även en hel del andra (granitosyenitiska) magmer, bland dem även de rapakivitiska, såsom tillhörande de kiselsyrerikaste leden. Rapakivibergarternas K_2O -halt ligger som bekant i nivå med de leucitrikaste basalternas.

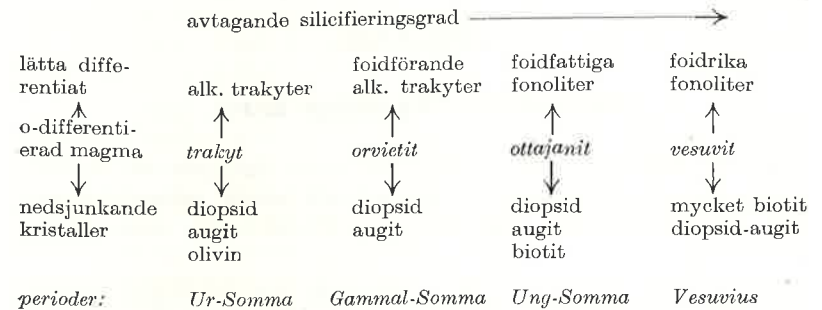
Det kan likväl ifrågasättas, huruvida det är berättigat att inränga de granitosyenitiska leden och isynnerhet de rapakivitiska magmerna bland de »mediterrana». För det första leda rapakivimagmernas differentiation, såsom *P. Eskola* framhållit, till basiska pacifiska led, och icke till kalirika basiska fraktioner. Vidare få väl rapakivibergarterna uppfattas som differentiations-restmagmer under säregna omständigheter (*Sederholm, Wahl, v. Eckermann*) eller måhända som resultatet av molasse-assimilation (*Backlund*), medan de italienska kalibergarterna äro en produkt av dolomit-assimilation med åtföljande selektiv natronavgång. Här föreligga alltså tydligen mycket olikartade bildningsbetingelser hos »kaliseriens» olika led, och kan denna tydligen icke i motsats till alkalikalkseriens bergarter uppfattas som regelrätta magmatiska differentiationsviter.

De i en magma potentiellt förhandenvarande differentiationsmöjligheterna kunna, beroende på de geotektoniskt-fysikaliska betingelserna vid tiden för magmaframträngandet leda till uppkomsten av pacifiska bergarter (i orogena zoner), till atlantiska bergarter (i brottregioner av veckzoners förland), eller till s v a g t mediterrana bergarter (i brottregioner av veckzoners bakland), bildande särskilda petrografiska provinser. På denna väg kunna vi likväl a l d r i g komma till starkt kalimättade och på kiselsyra samtidigt undermättade bergarter.

⁴⁾ Det kan nämnas, att under Vesuvius' vilopauser ett slags »kristallgröt» av leucit anhopats i magmahärdens allra översta del, eller i den egentliga vulkanstruppen, tack vare uppåtströmning av detta spec. lätta mineral. Under därpåföljande stelnande bildas den egendomliga bergarten i t a l i t, känd endast som ur kratern utkastade block. Italitproppen är nämligen den första som spränges ut vid en nyinsättande pliniansk eruption. Italiten innehåller K_2O över 19 %, d. v. s. nästan enbart leucit.

För uppkomsten av dylika synes antagandet av dolomitassimilation vara ofrånkomlig. Detta förklarar i sin mån, varför de mediterrana magmerna äro så sällsynta på jorden i jämförelse med de tvänne andra seriernas.

Inom den italienska mediterrana seriens magmer iakttagas man, särskilt beträffande Vesuvius en emot nutiden tilltagande mediterrana tendens, såsom *Rittmann* så övertygande visat, och denna tendens sammanhänger ej med fortlöpande differentiation, utan med fortgående assimilation av dolomit. Detta hindrar dock icke, att på varje utvecklingsskede av denna evolution en verklig magmatisk differentiation inställer sig, såsom utbrottsprodukterna från motsvarande skede ådagalägga. Man kan härvid tala om differentiationscyklar. Ifråga om Vesuvius ha vi följande schema enligt *Rittmann*:



26. 5. 1939. Fil. dr Olli Ant-Wuorinen lämnade ett meddelande »om cellulösans sura och reducerande egenskaper». Fil. dr Jyry Tikka lämnade ett meddelande »om bestämningen av brödets åldrande».

Suomen Kemistilehtis innehåll:

N:o 1, 1939. Antti Salminen: Mineralsammansättningen hos de finska lerorna, 5 1/2 sid. Erkki Leikola: Om hormon- och vitaminpreparat, ca. 4 sid. Jorma Kivekäs: Studies on the organic N-compounds of soil. Preliminary communication I: Water soluble fraction, ca 1 sid. N. J. Toivonen und V. P. Hirsjärvi: Zur Reduktion der 2-dialkylierten 1.3-Diketone; elektrolytische Reduktion des Dimethylmethons, ca 1 1/2 sid. V. P. Hirsjärvi: Über 2.5.5.-Trimethylcyclohexandiol-1.3 und seine Dehydrationsprodukte, ca 1 1/2 sid.

N:o 2, 1939: K. Myrbäck: Stärkelsens konstitution och enzymatiska nedbrytning, ca. 10 sid, 4 fig. Jalo Ant-Wuorinen: Om ädelgaserna och deras tekniska användning, ca 4 sid. Tauno Voitila: Om titrimetrisk bestämning av alkoholhalten hos malt-drycker, ca. 2 sid. 1 fig. Olavi Jäntti: En automatisk påfyllnadsanordning för filter, ca. 1/2 sid., 2 fig. Tauno Laine: Om kristallina proteaser, ca. 1 1/2 sid., 3 bilder. Aira Ketomaa: Ett praktiskt sätt att mäta blodets m. fl. fysiologiska vätskors pH i frånvaro av luft, 1/4 sid. Erkki Peltola: On the hydrolytic decomposition of butter fat with pancreas lipase, ca. 1 1/4 sid., 3 fig. A. A. Arhimov: Determination of small amounts of aspartic acid with the malic acid method of Pucher, ca. 1/2 sid. P. Tuomikoski: Verfolgen des Diffusionsvorganges mittels Kapazitätsbestimmungen, ca. 1/2 sid., 1 fig. Jorma Kivekäs: Studies on the organic N-compounds of soil. Preliminary communication II: Influence of protolytic enzymes on the N-compounds of soil, ca. 1/2 sid. Tauno Laine: Liberation of ammonia from zein in peptic hydrolysis, ca. 3/4 sid. Paavo Suomalainen: Magnesium and calcium content of human serum during diurnal sleep.

N:o 3, 1939. H. Roschier: Cellulosaindustrien och den kemiska forskningen, ca. 3 sid. Jyry Tikka: Faktorer som inverka på aroombildningen hos rågröd, ca. 5 3/4 sid., 6 fig. P. E. Simola und Hellä Alapeuso: Über den Umsatz der Benztraubensäure im Gehirn, ca. 1 1/4 sid. P. E. Simola, Niilo Hallman und Hellä Alapeuso: Beobachtungen über die biologische Citronensäurebildung, ca. 1/2 sid. P. E. Simola: Über die nicht-enzymatische Methylenblaureduktion durch Brenztraubensäure und Brenztraubensäurealdol, ca 1/3 sid.

De nordiska kemistsamfundens verksamhet.

FINLAND.

Suomalaisten Kemistien Seura.

18. I. 1939. Fil. mag. A. Salminen lämnade ett meddelande om en av honom konstruerad och byggd kalomelektrod. Ing. P. Kirjakka lämnade ett meddelande om undersökning av tallolja.

1. II. 1939. Årsmöte, som behandlade på detsamma ankommande ärenden. Till ordförande utsågs prof. Helmer Roschier, till viceordförande ingenjör K. J. Salonen samt till sekreterare ingenjör Heikki Soini. På inbjudan av föreningen höll professor Karl Myrbäck, Stockholm ett föredrag: »Stärkelsens konstitution och enzymatiska nedbrytning».

1. III. 1939. Föredrag av fil. mag. Olli Ollila »om förhållandet mellan kemisk konstitution och fysiologiska verkan hos stridsgaser». Prof. Gust. Komppa lämnade ett meddelande »Pinenens totalsyntes» vilket berörde ett arbete som han för 30 år sedan påbörjat och nu slutfört tillsammans med ingenjörerna A. Klami och A.-M. Kuvaja. Prof. A. I. Virtanen lämnade ett meddelande om citronsyrans bildningsreaktion.

5. IV. 1939. Fil. dr. Olli Ant-Wuorinen höll ett föredrag: »Cellulösans byggnad speciellt i ljuset av hydrolys-undersökningar». Prof. V. Sihvonen lämnade ett meddelande om sina kolundersökningar, vilka klarlägga det aktiva kolets byggnad och natur. Prof. A. I. Virtanen lämnade ett meddelande om en tillsammans med dr. H. Karström utförd undersökning betr. bestämningen av B₁-vitamin enligt amerikanerna Schultz' och Atkins jäsningsmetod.

N:o 4, 1939: Olli Ollila: Om förhållandet mellan kemisk konstitution och fysiologisk verkan hos stridsgaser, ca. 6 sid. Elli Korpinen: Kornens fenolbehandling vid äkthetsbestämningar hos vete, ca. 1 ½ sid., U. H. Puranen: Om den negativa kloridbilden, ca. 1 ½ sid. Teemu Veijola: Kaliumbromat som mjölförbättringsmedel, ca. 4 ½ sid., Antti Salminen: Två nya kombinerade kalomel- och mätelektroder, ca. ½ sid., 2 fig. Niilo Hallman: Über die Bildung von Citronensäure im Herzmuskel, ca. 1 sid. V. Sihvonen und U. Hemming: Beiträge zur Kenntnis der Kohle als Adsorbens, ca. 3 sid., 2 fig.

N:o 5 & 6, 1939 A. J. Kluver: Die Kohlensäure im Stoffwechsel der Lebewesen, 7 sid. Veikko Okko: Gasförekomsten i Keuruu, ca. 2 ½ sid., 1 fig. Olli Ant-Wuorinen: Cellulosans konstitution, speciellt i ljuset av hydrolysundersökningar, ca. 5 sid., 10 fig. V. Sihvonen: Über einige Reaktionen an der Kohle, ca. 1 sid. V. Sihvonen: Über die Temperaturabhängigkeit der Stromdichte bei konstanter Überspannung und über die Bedeutung der Potentialsprünge bei konstanter Stromdichte, ca. 1 ½ sid. Yrjö Kauko und Laina Knappsberg: Zur Kenntnis der Natur des Redoxpotentials der Antimonelektrode, ca. 1 sid. A. A. Arhimo und T. Laine: Determination of glutamic acid, ca. ¾ sid.

SVERIGE.

Kemistsamfundet.

24. XI. 1938. Fil. dr J. Tandberg höll ett föredrag över ämnet »Tegnér och kemien».

15. XII. 1938. Leg. apotekaren Erik Källström höll ett föredrag benämnt »En orientering över några nyare läkemedel».

26. I. 1939. Prof. Hugo Theorell höll ett föredrag om »Några nyare rön om tungmetallferment».

23. II. 1939. Prof. Erik Hägglund höll ett föredrag benämnt: »Framsteg och problem inom cellulosaindustrien».

23. III. 1939. Årsmöte, varvid till ordförande omvaldes prof. K. Myrbäck, till viceordf. dir. S. Nauckhoff samt till sekreterare fil. lic. Harald Nilsson. Professor G. Ljunggren höll ett föredrag om »Stridsgaserna ur kemisk synpunkt».

Kemiska Sällskapet i Uppsala.

24. II. 1938. Prof. L. Ramberg höll ett föredrag: »Om racemisering».

8. IV. 1938. Föredrag av prof. K. Myrbäck: »Enzymatisk nedbrytning av stärkelse».

27. V. 1938. Föredrag av doc. O. Lamm: »Stridsgaserna ur kemisk synpunkt».

26. IX. 1938. Till ordf. valdes prof. A. Tiselius.

27. X. 1938. Föredrag av prof. K. Linderström-Lang: »Proteiner og proteolytiske enzymer».

15. XII. 1938. Doc. A. Fredga höll ett föredrag: »Något om ormgifter».

Kemistsamfundets Analytiska Sektion.

23. III. 1939. Till ordförande valdes docent Thure Sundberg.

Svensk Kemisk Tidskrifts innehåll:

N:o 12, 1938. Harry Willstaedt und Moritz Michaelis: Über 1,4-Dioxy-2-acetyl-antrachinon, ca. 4 ½ sid. Aito Airola: Zur Kenntnis der Eliminierung der Diffusionspotentiale, ca. 2 ½ sid. Aito Airola: Beiträge zur Kenntnis der Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten, ca. 3 sid. K. Myrbäck und B. Örtenblad: Wirkung der Amylasen auf Stoffe von niedrigem Molekulargewicht, ca. 14 ½ sid.

N:o 1, 1939. Nils Lövgren: A Note on the Qualitative Analysis of the Arsenic-Tin Group, ca. 1 sid. Hugo Sebelius: Bestämning av fett i melasshaltiga foderblandningar och andra sockerrika produkter I, ca. 3 sid. Thure Sundberg: Ad bestemmelsen av smörfett i fettblandningar. En replik, ca. ½ sid. Karl Myrbäck: Die Oxydation der Aldosen durch Hypojodit I, ca. 4 ½ sid. Hans v. Euler und Erich Adler: Flavinenzyme im Tierkörper, ca. 2 sid.

N:o 2, 1939. Artturi I. Virtanen: Den symbiotiska kvävebindningen hos leguminoser, ca. 17 sid., 2 fig. K. Myrbäck: Jäst och trehalos II, ca. 1 ½ sid.

N:o 3, 1939. Erik Larsson: Några polymetylén-bistionyl-ättiksyror, ca. 9 ½ sid. Alvar Larsson och Karl Myrbäck: Om metodiken vid bestämning av vissa intermediärprodukter vid ämnesomsättningen i samband med B₁-avitaminos, ca 14 ½ sid., 2 fig. Hans v. Euler und Harry Hellström: Reinigung tierischer Succinodehydrase, ca. 2 sid., 1 fig.

N:o 4, 1939. Karl Myrbäck: Die Oxydation der Aldosen durch Hypojodit II, ca. 10 ½ sid., 4 fig.

Meddelandens från Sveriges Kemiska Industrikontor innehåll:

N:o 10—12, 1938. Otto Cyrén: Sojabönan och dess användning, ca. 17 sid., 2 fig.

N:o 1, 1939. 1938 års tulltaxerevision, ca. 11 sid.

N:o 2—3, 1939: Diverse utlåtanden.

Firman Carl Zeiss anordnar föreläsningsserie.

Firman Carl Zeiss, Jena anordnar under tiden 27—30. 9. 1939 i Jena en föreläsningsserie med praktiska övningar. Tidigare ha tre dylika serier avhållits, vilka visat sig ha motsvarat sitt ändamål och rönt stort intresse från deltagarnas sida.

Föredragsserien omfattar tre olika avdelningar d. v. s. spektralanalys, metallografi och teknisk precisionsmätning. Den första avdelningen har som ledare prof. dr. Seith från kemiska institutet vid Universitetet i Münster. Föredragare är prof. dr. Gerlach från fysikaliska institutet vid Universitetet i München, prof. dr. Scheibe, från fysikalisk-kemiska institutet vid Tekn. Högskolan i München samt dr. Weber, Berlin och dr. Kaiser, Jena. Den metallografiska kursen ledes av prof. dr. Körber och föredragarna äro kända experter från detta område. Precisionsmätningkursen ledes av prof. dr. Kienzle och bland föredragarna märkes direktören, dr. Törnebohm, Göteborg.

Anmälan om deltagande bör göras före den 15 augusti till firman G. W. Berg & Co., Fabiansgatan 14., härstädes, som även står till tjänst med närmare uppgifter.

Kemikalier

(Dr. TH. SCHUCHARDT)

Laboratorieglass och porslin

(CHRIST. KOB & CO)

Filtrerpapper

(SCHLEICHER & SCHÜLL)

Gummikranbyretter och Idealpipetter

(Dr. N. GERBERS CO)

Vinkelcentrifuger

(A. B. WINKELCENTRIFUG)

Mikroskop

(ZEISS, STEINDORFF OCH BUSCH)

Laboratorieutensilier

(ORBAN & KÜHN)

m. m. m. m.

Leverans från lager eller vid större beställningar från fabrik.

O.Y. VETERINARIA A.B.

Helsingfors · Dagmarsgatan 8 · Tel. 47979

B. D. H.



Brittiska B. D. H.

-kemikalierna äro förstklassiga och lämpliga till alla analytiska ändamål.

Införda prisuppgifter jämte katalog av generalrepresentanten för Finland

M. HAVULINNA

Helsingfors Berggatan 16 A Telef. 37754-39 508