

**FINSKA  
KEMISTSAMFUNDETS  
MEDDELANDEN**

**SUOMEN  
KEMISTISEURAN  
TIEDONANTOJA**

## INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll, s. 1. — Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet år 1939, s. 3. — Professor Lars W. Öholms porträtt avtäckt på Universitetets kemiska laboratorium, s. 6. — J. J. Carlberg †, s. 8. — *Lars W. Öholm*: Kromsyrans diffusion i vattenlösning, s. 9. — *Lars W. Öholm*: Natrium- och kaliumkromatens- och dikromatens diffusion, s. 14. — *W. Wahl*: Massspektrografins tillämpning på kemiska problem, s. 18. — *H. Aspelund*: Oxysäurester und Harnstoffe, s. 42. — *H. Aspelund*: Die Einwirkung von  $\alpha$ -Halogenfettsäurechloriden und  $\alpha$ -Halogenfettsäureestern auf Harnstoff, s. 49. — *K. Buch*: Kalkmättningen i havet med särskild tillämpning på Östersjöbäckenet, s. 64. — *W. Wahl*: Några iakttagelser angående förekomsten av en ny radioaktiv omvandlingsserie, s. 88.

## SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 1. — Suomen Kemistiseuran toimintakertomus v:lta 1939, s. 3. — Prof. Lars W. Öholmin muotokuva paljastettu Yliopiston kemiallisessa laitoksessa, s. 6. — J. J. Carlberg †, s. 8. — *Lars W. Öholm*: Kromihapon diffusio vesiliuoksessa, s. 9. — *Lars W. Öholm*: Natrium- ja kaliumdikromaattien diffusio, s. 14. — *W. Wahl*: Massaspektrografian soveltaminen kemiallisiin kysymyksiin, s. 18. — *H. Aspelund*: Oxysäurester und Harnstoffe, s. 42. — *H. Aspelund*: Die Einwirkung von  $\alpha$ -Halogenfettsäurechloriden und  $\alpha$ -Halogenfettsäureestern auf Harnstoff, s. 49. — *K. Buch*: Meriveden kyllästymisen kalkilla erikoisesti Itämerialtaaseen sovellettuna, s. 64. — *W. Wahl*: Muutamia havaintoja uuden radioaktiivisen muutumissarjan olemassaolosta, s. 88.

*En led i vår service —  
en tillgång för kemisten*

I Edert laboratoriearbete har Ni säkert ofta insett betydelsen av att nödiga glas-tekniska arbeten och reparationer utföras **snabbt, säkert och till moderata priser.**

## Berg's glasblåseri

är inrättat med hänsyn till dessa fordringar. Vi utföra med branschkönnedom och fackkunskap alla Edra glastekniska arbeten såsom

- reparationer av glasinstrument
- tillverkning av glasapparater
- inslipningar m. m.

**Utnyttja vår fullständiga laboratorieservice:**

Eget glasblåseri · Laboratorietillbehör · Lab. tekn. rådgivning

**GWB**

**G. W. BERG & Co**

Laboratorieavdelningen

Helsingfors - Fabiansg. 14 - Tel. växel 20618

FINSKA  
KEMISTSAMFUNDETS  
MEDDELANDEN

SUOMEN  
KEMISTISEURAN  
TIEDONANTOJA

XLIX årg.

1940 N:o 1—2  
Oktober—Lokakuu

XLIX vuosik.

### INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll, s. 1. — Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet år 1939, s. 3. — Professor Lars W. Öholms porträtt avtäckat på Universitetets kemiska laboratorium, s. 6. — J. J. Carlberg †, s. 8. — *Lars W. Öholm*: Kromsyrans diffusion i vattenlösning, s. 9. — *Lars W. Öholm*: Natrium- och kaliumkromatens- och dikromatens diffusion, s. 14. — *W. Wahl*: Mass-spektrografins tillämpning på kemiska problem, s. 18. — *H. Aspelund*: Oxysäureester und Harnstoffe, s. 42. — *H. Aspelund*: Die Einwirkung von  $\alpha$ -Halogenfettsäurechloriden und  $\alpha$ -Halogenfettsäureestern auf Harnstoff, s. 49. — *K. Buch*: Kalkmätningen i havet med särskild tillämpning på Östersjöbäckenet, s. 64. — *W. Wahl*: Några iakttagelser angående förekomsten av en ny radioaktiv omvandlingsserie, s. 88.

### SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 1. — Suomen Kemistiseuran toimintakertomus v:ilta 1939, s. 3. — Prof. Lars W. Öholmin muotokuva paljastettu Yliopiston kemiallisessa laitoksessa, s. 6. — J. J. Carlberg †, s. 8. — *Lars W. Öholm*: Kromihapon diffusio vesiliuoksessa, s. 9. — *Lars W. Öholm*: Natrium- ja kaliumdikromaattien diffusio, s. 14. — *W. Wahl*: Massaspektrografian soveltaminen kemiallisiin kysymyksiin, s. 18. — *H. Aspelund*: Oxysäureester und Harnstoffe, s. 42. — *H. Aspelund*: Die Einwirkung von  $\alpha$ -Halogenfettsäurechloriden und  $\alpha$ -Halogenfettsäureestern auf Harnstoff, s. 49. — *K. Buch*: Meriveden kyllystyminen kalkilla erikoisesti Itämerialtaaseen sovellettuna, s. 64. — *W. Wahl*: Muutamia havaintoja uuden radioaktiivisen muutumissarjan ole-massaolosta, s. 88.

## Kemiska Sällskapet i Åbo. — Turun Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

3. V. 1940.

§ 1. Ordföranden, mag. Albert Backman, hälsade de närvarande välkomna. Han påpekade att de svåra tider vart land genomlevat givetvis omöjliggjort en normal verksamhet för samfundet. Sålunda hade under hösten 1939 några möten icke kunnat hållas och dagens möte är enligt styrelsens beslut samtidigt årsmöte för 1939.

§ 2. På styrelsens förslag utsågs fil. mag. Onni O. Ojala till t. f. sekreterare under dr. J. Carlbergs frånvaro.

§ 3. Ordföranden meddelade att sedan samfundets senaste sam-

mantråde tre av dess medlemmar avlidit. Ing. Gustaf Wiese och fil. mag. Harry Lindström hade stupat i kampen för fosterlandet och i början av 1940 hade lektor Gust. A. Aartovaara avlidit. Deras minne hedrades genom uppstigning och en stunds tystnad.

§ 4. Förrättades prisutdelning ur bergsrådet Alfthans fond för premiering av uppsatser i kemi, varvid ordföranden meddelade att det för utdelning föreliggande priset tilldelats professor Per Ekwall, Åbo, för uppsatsen »Om konstitutionen hos lösningar av högmolekylära fettsyroras alkalialter».

§ 5. Till medlemmar i »Delegationen för Finlands kemister» valdes professorerna W. Qvist, W. Wahl och L. W. Öholm medan ordföranden och sekreteraren äro självskrivna.

§ 6. Behandlades enligt stadgarna på årsmötet ankommande ärenden. Till styrelsemedlemmar och funktionärer för 1940 valdes:

till *ordförande*: fil. dr Terje Enkvist,

» *viceordförande*: prof. Walter Wahl,

» *t. f. sekreterare*: fil. mag. Onni O. Ojala, samt

» *styrelsemedlemmar*: direktör G. K. Bergman, fil. dr Arne Homén, prof. Lars W. Öholm och prof. G. J. Östling medan ing. Ragnar Holmström och fil. mag. Albert Backman kvarstå i styrelsen enligt § 6 i stadgarna.

Till *redaktör* valdes fil. mag. Onni O. Ojala, till *kassör* fil. dr Harald Tötterman och till *arkivarie* sekreteraren.

Till *revisorer* omvaldes dr C. W. Chydenius och dr. Erik Ehrnrooth samt till revisorssuppleant magister Greta Borenus.

Budgeten för 1940 fastställdes enligt det av styrelsen fastställda förslaget. Årsavgiften för 1940 fastställdes till 50 mk resp. 30 mk för medlemmar av Kemiska Sällskapet i Åbo. I enlighet med styrelsens förslag beslöts att arvodena för sekreterare, kassör och arkivarie skola utgå med hälften av motsvarande belopp för 1939 då verksamheten under 1940 på grund av rådande förhållanden varit begränsad.

Beslöts att de ordinarie mötena skola hållas den andra fredagen de månader hösten 1940 då samfundet enligt stadgarna skall sammanträda till möten. Styrelsen beviljades rätt att i fall särskilda skäl föreligga ändra datum för mötet.

§ 7. T. f. sekr. Ojala uppläste årsberättelsen varefter bokslutet för 1939 samt revisionsberättelsen föredrogos. Styrelsen och kassören beviljades ansvarsfrihet för 1939.

§ 8. Den avgående ordföranden mag. Backman överlämnade härefter ordförandeklubban åt den nya ordföranden dr Enkvist som härefter övertog ledningen av förhandlingarna varvid han framförde sitt tack för det förtroende som visats honom.

§ 9. Professor Walter Wahl höll ett föredrag om »masspektrografins användning på kemiska problem». Föredraget publiceras i Samfundets Meddelanden.

## Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet år 1939.

*Angiven vid mötet den 3 maj 1940.*

Finska Kemistsamfundet sammanträdde under 1939 till endast tre ordinarie möten, den 10 februari, den 17 mars och den 19 april. På grund av det oroliga politiska läget under hösten samt krigsutbrottet den 30 november kunde några möten icke hållas under månaderna oktober—december och årsmötet hölls enligt av styrelsen senare fattat beslut i samband med mötet den 3 maj 1940. Samtliga möten höllos i Ständerhuset. Den sedvanliga vårexkursionen företogs denna gång till Vuoksendalen med avresa den 24 maj på kvällen från Helsingfors och återkomst den 26 maj på morgonen. Antalet deltagare var 31. Under exkursionen besöktes Kuitu O. Y:s konstsilkefabrik, O. Y. Vuoksenniska A. B:s järnverk och Outokumpu O. Y:s kopparverk och svaveldioxidfabrik. Exkurrenterna rönte stort tillmötesgående och gästvänlighet från de industriers sida, vars anläggningar besöktes.

Programmen vid mötena ha upptagit följande 6 föredrag och meddelanden:

*Otto Barth*: Roterande rörugnar i den moderna metallurgin.

*Terje Enkvist*: Sekundära aminer som katalysatorer vid kondensation av cyanacetamid med formaldehyd.

*Stina Gripenberg*: En förbränningsmetod som möjliggör samtidig bestämning av kol och kväve i jordprov.

*Olli Ollila*: Taisteluhaineiden kemiallisen rakenteen ja fysiologisen vaikutuksen välisestä suhteesta.

*Anders Ringbom*: Ljuselektriska metoders teori och praktiska användning.

*Walter Wahl*: Ett extremt fall av isotopifördelning hos s. k. vanligt bly.

Vid mötena och exkursionen närvaro i medeltal 28 medlemmar av samfundet medan medeltalet för de fem närmast föregående åren var 31.

Under år 1939 fördes det initiativ beträffande bildandet av ett gemensamt organ för landets kemister, som togs av Finska Kemistsamfundet redan år 1930, ett avgörande steg närmare sin lösning. Det förslag till stadgar för en delegation, vilket år 1930 utarbetades av en kommitté tillsatt av Finska Kemistsamfundet och Suomalais-ten Kemistien Seura godkändes icke då av den senare nämnda för-

eningen, men inkom den i mars 1939 med ett nytt förslag till stadgar, vilket i princip godkändes av Finska Kemistsamfundet vid mötet i april samma år. En del smärre ändringsförslag från Samfundets sida godkändes av Suomalaisten Kemistien Seura vid möte i oktober 1939 varvid samtidigt denna förening utsåg sina representanter i »Delegationen för Finlands kemister» nämligen prof. G u s t. K o m p p a, prof. V. S i h v o n e n, (efter prof. Sihvonens död har professor H. R o s c h i e r utsetts till hans efterträdare), prof. N. J. T o i v o n e n och prof. A. I. V i r t a n e n, medan ordföranden och sekreteraren äro självskrivna. Finska Kemistsamfundet åter utsåg vid årsmötet för år 1939, som hölls den 3 maj 1940, till medlemmar i delegationen prof. W. W a h l, prof. L. W. Ö h o l m, och prof. W. Q v i s t medan ordföranden och sekreteraren äro självskrivna.

Den 13 och 15 mars voro samfundets medlemmar av Suomalaisten Kemistien Seura inbjudna att åhöra två föredrag av prof. F r. B e r g i u s det ena om högtryckshydrering av kol och oljor och det andra om träförsockring med konc. saltsyra, ävensom av Tekniska Föreningens fackklubb för kemi den 4 april att åhöra ett föredrag av dr. H. K a r s t r ö m.

Laudaturstuderande i kemi vid universitetet och kemisk-tekniska studerande vid Tekniska Högskolan ha varit inbjudna till samfundets möten i Ständerhuset.

Av Meddelandena utkommo under året 4 nummer, de två sista som dubbelnummer. Sammanlagda sidoantalet var 142, medan medeltalet för närmast föregående tre år utgjort 158. Tidskriften sändes till samma bibliotek och institutioner som föregående år. I utbyte mottog samfundet som tidigare följande tidskrifter: Farmaceutiskt Notisblad, Helsingfors, Suomen Kemistilehti, Tekniska Föreningens i Finland Förhandlingar, Arhiv za hemiju i farmaciju Zagreb (Agram), samt det jugoslaviska kemistsamfundets bulletin, Arkiv för Kemi, Industrial and Engineering Chemistry, IVA (Ingenjörsvetenskapsakademien, Stockholm), Kemisk Maanedssblad, Köpenhamn, Svensk Kemisk Tidskrift, Tekniska Samfundets handlingar, Göteborg, Teknisk Tidskrift, Stockholm, Tidsskrift for kjemi og bergvesen, Oslo, Transactions of the Institution of Chemical Engineers, London, ävensom en del spridda publikationer. Ytterligare mottog samfundet kemiska avhandlingar från ett flertal universitet och kemiska institut.

Vid årsmötet utgavs priset ur bergsrådet Alfthans fond för premiering av uppsatser i kemi åt professor P. E k w a l l för uppsatsen: Om konstitutionen hos lösningar av högmolekylära fettsyroras alkalisalter.

Som nya medlemmar av samfundet invaldes: provisor H e l m e r Ö h b l o m, fil. mag. R a g n a r Q v a r n s t r ö m, fil. mag. H o l g e r S t e r n b e r g, apotekare V ä i n ö A. A a r n i o, ing. J. O l o f E h r s t r ö m och ing. E v e r t W. S a l v é n, inalles 6 personer.

Samfundet drabbades under 1939 av en stor förlust i det dess hedersmedlem och en av dess stiftare professor O s s i a n A s c h a n avled den 25 februari. Professor Aschan omfattade städse samfundets strävanden med det varmaste intresse och har därigenom under största delen av dess tillvaro varit den samlande och ledande personligheten inom densamma. Med vördnad och tacksamhet bevarar samfundet minnet av hans gärning.

Under året har dr. C. K j e l l i n avgått och hade medlemsantalet, som den 1 jan. 1939 var 284, sålunda ökat med 4 till 288.

Styrelsen hade följande sammansättning:

ordförande: magister A l b e r t B a c k m a n

viceordförande: dr T e r j e E n k v i s t

ledamöter: direktör G. K. B e r g m a n, ingenjör R a g n a r

H o l m s t r ö m, fil.dr. A r n e H o m é n, dr L e n n a r t S i m o n s, prof. L a r s W. Ö h o l m och professor G. J. Ö s t l i n g

sekreterare: dr J. J. C a r l b e r g

Redaktör var magister O n n i O. O j a l a, kassör dr. H. T ö t t e r m a n, arkivarie sekreteraren, revisorer dr C. W. C h y d e n i u s och dr. E r i k E h r n r o o t h samt revisorssuppleant fil. mag. G r e t a B o r e n i u s.

**Professor Lars W. Öholms porträtt avtäckat på  
Universitets kemiska laboratorium.**



Forna elever till professor emeritus L. W. Öholm ha för att visa sin tacksamhet gentemot honom låtit måla hans porträtt för Universitetets kemiska laboratoriums räkning. Porträtt-avtäckningen försiggick den 18 oktober i närvaro av professor Öholm, universitetets rektor, professor K. Linkola, professorer och lärare vid kemiska inrättningen och ett antal av professor Öholms forna elever.

Dr Magnus Ehrnrooth talade på forna elevers vägnar om professor Öholms kvartssekellånga verksamhet som professor i fysikalisk och oorganisk kemi och nämnde huru professor Öholm genom sina gedigna kunskaper i sina specialäm-

nen och sitt medryckande framställningssätt kunnat bibringa sina elever djupa insikter i kemi och intresse för vetenskapen. Under den tid professor Öholm var prefekt för kemiska inrättningen genomförde han många och betydande förbättringar. Genom sina sympatiska personliga egenskaper vann professor Öholm alla sina elevers vänskap. För kemiska inrättningen talade dess nuvarande prefekt, professor N. J. Toivonen, och framförde inrättningens tack till professor Öholm för det arbete denne utfört till fromma för inrättningen. Professor Öholm fick av sina elever mottaga ett cigarrskrin av silver. Han framförde i varma ordalag sitt tack för den honom bevisade hedern.

Porträttet av professor Öholm är målat av konstnären Kerttu Rein.

### J. J. Carlberg †.



Redan senaste vår saknade vi samfundets sekreterare, fil. dr. Josef Julius Carlberg, som under kriget som reservfänrik försvann den 11 januari under en patrullfärd vid fronten norr om Ladoga. I slutet av maj måste med sorg fastställas, att allt hopp om hans återfinnande var förbi.

Dr Carlberg var en trägen och framgångsrik forskare, som redan hunnit offentliggöra ett flertal förtjänstfulla arbeten på den fysikaliska kemins fält, främst berörande pH-bestämning och kolsyrans jämviktssystem. Han var säker såväl i teori och kalkylering som skicklig och synnerligen noggrann experimenterator. Sedan flere år var han assistent vid Universitetets Propeudeutisk-kemiska inrättning, där han var en bärande kraft vid både undervisning och forskning.

Vid årsmötet 1938 blev han vald till Finska Kemistsamfundets sekreterare och arkivarie. Vi förlorade i honom en plikttrogen och kompetent funktionär, en godhjärtad, försynt och vänsäll kamrat. Samfundet skall med smärta och stolthet bevara minnet av hans gärning och offerdöd.

*Terje Enkvist.*

## Kromsyrans diffusion i vattenlösning.

Av

*Lars W. Öholm.*

Som utgångsmaterial för framställning av lösningarna användes ren kromtrioxid från *Schering — Kahlbaum*. Denna är något hygroskopisk, varför densamma analyserades och överfördes i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Analysen utvisade en vattenhalt om 1.45 %. På grund av anhydridens stora löslighet kunde diffusionsförsök utföras över ett betydande koncentrationsområde. Den mest koncentrerade lösningen innehöll 4-mol  $\text{CrO}_3$  per liter och genom utspädning framställdes de övriga ända till den mest utspädda, 0.025 mol/ltr. Diffusionsrummets värmegrad var vid de flesta försök  $20^\circ$ — $21^\circ$  C. För att erhålla ett begrepp om temperaturens inverkan på syrans diffusionshastighet, gjordes därjämte ett antal bestämningar vid  $25^\circ$  och  $17^\circ$ , även nu med olika koncentrerade lösningar. Som värden på temperaturkoefficienten erhöles 0.020—0.024. Vid omräkningen av alla resultat till en gemensam temperatur  $20^\circ$  togs medelvärdet  $\alpha = 0.022$ . Analyserna av de avtappade lagren från diffusionscylindern utfördes med refraktometer och av de mest utspädda lösningarna med interferometer. I det senare fallet vållade lösningarnas färg vissa svårigheter vid inställningen av instrumentet. För övrigt användes samma apparater och beräkningsätt som vid mina tidigare hithörande arbeten.

Jämte diffusionen undersöktes även de använda lösningarnas relativa inre friktion. Dessa bestämningar utfördes i termostat vid  $20^\circ$  med vanliga *Ostwald'ska* rör. Pyknometern inrymde ungef.  $10 \text{ cm}^3$ . De här anförda relativa koefficienterna  $\eta$  äro beräknade under förutsättning att vattnets såväl sp. vikt som inre friktion är = 1 vid  $20^\circ$ . I den första kolumnen anföras lösningarnas konc. i mol/ltr, i den andra sp. vikterna och i den tredje friktionskoefficienterna vid  $20^\circ$ .

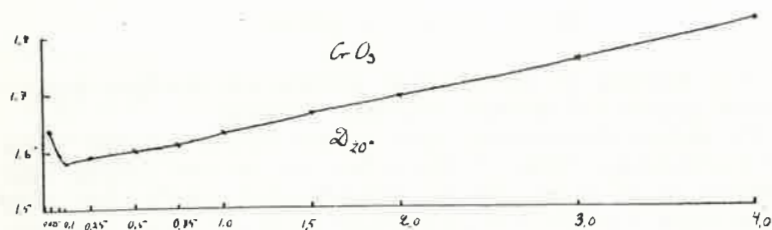
Mol	Sp. vikt	$\eta_{20}^{\circ}$
4	1.2792	1.480
3	1.2125	1.310
2	1.1439	1.177
1.5	1.1104	1.127
1.0	1.0728	1.077
0.75	1.0555	1.061
0.5	1.0367	1.038
0.25	1.0184	1.018
0.10	1.007	1.007
0.05	1.0036	1.0036

Inre friktionen, som till en början är betydande, avtager sålunda ganska starkt i synnerhet vid utspädningen av de mera konc. lösningarna. Under det att sp. vikten vid en grafisk framställning med användandet av konc. som abscissor och motsvarande sp. vikter resp.  $\eta$ -värden som ordinator avtager ungef. lineärt med utspädningen, ligga punkterna för  $\eta$ -värdena på en konkav kurva.

De i efterföljande tabell anförda värdena på diffusionskoefficienterna äro medeltal av flera försöksresultat, alla omräknade till 20° med medeltemperaturkoefficienten  $\alpha = 0.022$ . Härvid kan nämnas, att resultaten av de skilda försöksserierna endast i ringa grad avvika från varandra. I många fall angreps Hg-ytan något och det uppträdde en svag fällning, vilken dock ej hindrade en normal avtappning. I tabellen anföras dels lösningarnas, d. v. s. de i diffusionskärlen påfyllda bottenlagrens, konc. i mol Cr O<sub>3</sub> per liter lösning dels motsvarande diffusionskoefficienter vid 20°. Därjämte äro resultaten framställda grafiskt med användandet av de mol. konc. som abscissor och motsvarande diff. koeff. som ordinator.

Mol	D <sub>20</sub> °	Mol	D <sub>20</sub> °
4.0	1.82	0.5	1.60
3.0	1.75	0.25	1.59
2.0	1.69	0.1	1.58
1.5	1.66	0.075	1.60
1.0	1.63	0.025	(1.64)
0.75	1.61		

Av ovanstående tabell och kurva framgår, att kromsyrans diffusionshastighet är rätt hög i koncentrerade men avtager med utspädningen nästan lineärt från 4- till 0.1 mol. lösningar,



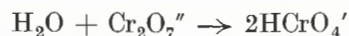
fastän man av tidigare anförda mätningar över lösningarnas viskositet vore benägen att förutse ett motsatt förhållande. Till en början är minskningen av diffusionskoefficientens värde avsevärd, men från och med 0.75- till 0.075 mol är förändringen obetydlig, under 1 %. Vid 0.1 mol uppträder ett minimum, och en stegring av D-värdet inträder vid ytterligare utspädning. Till följd av svårigheter vid utförandet av såväl diffusionsförsöken som vid den interferometriska analysen av dessa färgade utspädda lösningar kan emellertid t. ex. D-värdet 1.64 för 0.025 mol. lösning ej anses alldeles säkert. Dock ledde alla experiment till högre diffusionstal än dem, som erhöles för 0.1-molära lösningar.

För att förstå dessa diffusionsförhållanden, vilka ju måste hava sin grund i ifrågavarande lösningars sammansättning och bero av rörligheten hos där föreliggande molekyler och ioner, hava vi att något närmare beakta kromsyrans vattenlösningar.

Kromtrioxid CrO<sub>3</sub> är kromsyrans anhydrid. Den är lätt löslig. Vid rumstemperatur lösas ungef. 166 gr i 100 gr vatten, varvid den vanliga kromsyran bildas. Men ur denna uppstå lätt genom vattenavspjälkning polysyror, närmast dikromsyra H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>



men även tri- H<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>10</sub> och tetrasyror H<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>13</sub> kunna ifrågakomma i koncentrerade lösningar. Kromtrioxiden upptager lätt en mol vatten. De vid dissociationen bildade kromationer CrO<sub>4</sub> binda CrO<sub>3</sub> grupper. Därvid uppstå först dikromationer Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, sedan trikromationer Cr<sub>3</sub>O<sub>10</sub> o. s. v., varför en vattenlösning av CrO<sub>3</sub> kan hava en rätt komplicerad sammansättning. Ju rikare på H<sup>+</sup> och ju mera koncentrerad lösningen är, desto flera polykromationer bildas. Med utspädningen förenklas det hela, polymerisationen går tillbaka. Tri- och tetrakromationer bilda med vatten närmast dikromat och med tilltagande utspädning måste reaktionen



d. v. s. bildning av monokromat inträda och slutligen kromationer uppstå vid mycket utspädda lösningar.

På sådana förändringar tyda många omständigheter. Sura kromatlösningar följa ej *Beer's lag*, att en löst kropps ljusabsorption är oberoende av utspädningen, varför den lösta substansen i utspädd lösning måste hava en annan konstitution än i koncentrerad. Detta framgår även ur färgförändringen. Under det en 4-mol.  $\text{CrO}_3$ -lösning är mörkröd, förändras färgen vid utspädningen först till klarröd sedan gulröd, gul och slutligen gulgrönskiftande, tydande på att de mer eller mindre starkt rödfärgade polykromationerna småningom försvinna och ersättas med de gula kromationerna, vilka till slut bli förhärskande. I fall ej kationen inverkar på färgen, äro som bekant monokromaten gula och dikromaten orangeröda. Ju mera  $\text{CrO}_3$  i överskott lösningen innehåller desto mörkare blir den. Trikomationerna  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  äro djupröda och tetrakromationerna  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}$  brunröda.

Av de närmast till hands liggande syror  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  och  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , vilka väl utgöra huvudbeståndsdelarna i mera utspädda lösningar och i sådana av medelkoncentration, dissocieras i huvudsak endast en väteion och dikromsyran är en något starkare syra än kromsyran. Först i mycket utspädda lösningar avskiljes den andra väteatomen. Vi hava jämvikten



men genom hydrolysis bildas  $\text{HCrO}_4'$ -ioner



Vattenlösningen av  $\text{CrO}_3$  har sålunda en mycket komplicerad och av utspädningen beroende sammansättning, om vilken åsikterna dock äro rätt delade bl. a. angående de olika ionernas mängdförhållanden. De två sistänförda syrornas dissociationer kunna emellertid framställas genom följande likheter:



och det är klart att diffusionshastigheten hos en sådan lösning blir beroende av de olika ionslagens rörlighet och antal. Av dessa vandra de envärda  $\text{HCr}_2\text{O}_7'$  och i synnerhet  $\text{HCrO}_4'$  mycket långsamt, varemot rörelsehastigheten hos de tvåvärda särskilt hos  $\text{CrO}_4''$  är stor. Av diffusionsförsöken framgick, att

koefficienten avtog med utspädningen för att slutligen något stiga vid mycket utspädda lösningar. Detta sakförhållande är i fullständig överensstämmelse med ovanstående. Vid utspädningen bildas först allt flera långsamt vandrande  $\text{HCrO}_4'$ -ioner och värdet på D avtager. Först vid mycket ringa  $\text{CrO}_3$ -halt då lösningen i huvudsak innehåller  $\text{H}^+$  och  $\text{CrO}_4''$ -ioner tillväxer åter diffusionshastigheten. Vid utförandet av hithörande experiment hade jag som medhjälpare stud. *Arvo Luhtala*.

Helsingfors. Univ. fys.-kem. laboratorium.

## Natrium- och kaliumkromatens och -dikromatens diffusion.

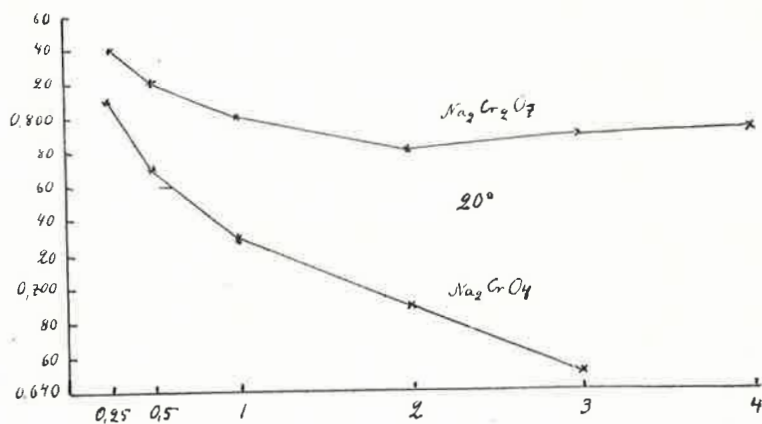
Av

Lars W. Öholm.

I samband med föregående undersökning av kromsyrens diffusion i vattenlösning utfördes liknande mätningar med användandet av natrium- och kaliumkromat och -dikromat som diffunderande substanser. Även här var temperaturen under försökstiden mellan 20° och 21°. Resultaten omräknade till 20° föreligga i efterföljande tabeller och kurvor, vilka senare äro konstruerade med diffusionskoefficienterna som ordinator och lösningarnas normaliteter som abscissor. I tabellerna betecknar n normaliteten och  $D_{20^\circ}$  motsvarande diffusionskoefficient.

$Na_2 Cr O_4$					
n	3	2	1	0.5	0.25
$D_{20^\circ}$	0.659	0.690	0.731	0.768	0.812

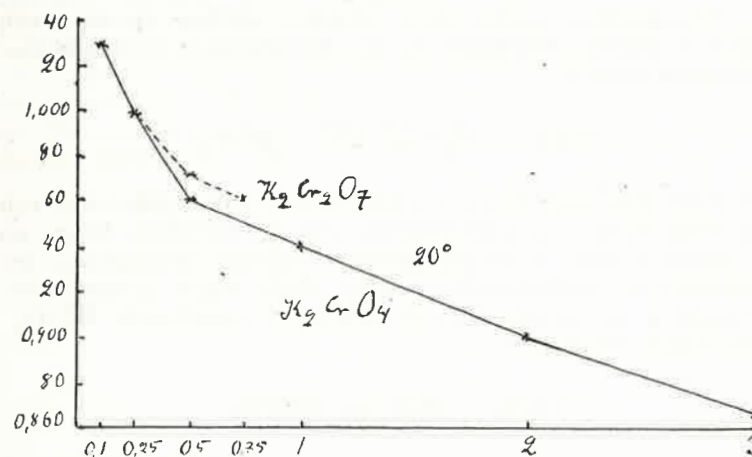
$Na_2 Cr_2 O_7$						
n	4	3	3	1	0.5	0.25
$D_{20^\circ}$	0.790	0.787	0.780	0.802	0.821	0.844



— 15 —

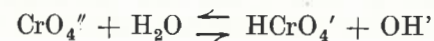
$K_2 Cr O_4$						
n	3	2	1	0.5	0.25	0.1
$D_{20^\circ}$	0.865	0.900	0.938	0.960	1.00	1.03

$K_2 Cr_2 O_7$			
n	0.75	0.5	0.25
$D_{20^\circ}$	0.956	0.970	1.002



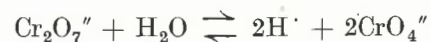
Av ovanstående framgår att kaliumsalternas diffusionskoefficienter äro något större än motsvarande natriumföreningars på grund av kaliumionens större rörlighet. Likaså diffundera dikromaten avsevärt hastigare än kromaten i synnerhet i koncentrerade lösningar. Man finner emellertid att diffusibiliteten hos kromaten stiger mycket starkare med lösningens utspädning än hos dikromaten, varför koefficienterna i mycket utspädda lösningar närma sig varandra och bli lika för kaliumkromat och -dikromat redan vid 0.25-n lösningar. Av kaliumdikromat kunde emellertid på grund av dess svårslöslighet ej mera koncentrerade lösningar framställas än 0.75-normala. Dessa omständigheter bero av lösningarnas sammansättning och av deras förändring med utspädningen, vilka delvis redan behandlats i samband med kromsyrens diffusion.

Taga vi först kromaten i betraktande, så hava vi att observera att lösningarna reagera alkaliskt på grund av att  $CrO_4^{--}$ -ionerna delvis sammanträda med vatten under bildning av monokromat- och hydroxyioner:

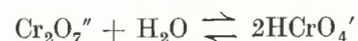


I de mera koncentrerade lösningarna finnas sålunda till en början förutom kromatmolekyler även en hel del  $\text{HCrO}_4'$ -ioner, vilka vandra mycket långsamt och betinga en jämförelsevis låg diffusibilitet. Men med stigande utspädning går reaktionen i motsatt led. Lösningarna bli allt rikare på snabbt vandrande  $\text{CrO}_4''$ -ioner och diffusionshastigheten stiger starkt, vilket framgår såväl av tabellerna som av kurvorna.

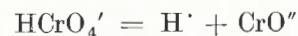
Under det att kromatlösningarna hava alkalisk reaktion, äro dikromatlösningarna sura, emedan mellan kromat- och dikromat ionerna föreligger en av utspädningen beroende förskjutbar jämvikt.



Vi hava här sålunda i huvudsak snabbt vandrande ioner och som följd därav en jämförelsevis hög diffusibilitet, högre än hos motsvarande kromatlösningar. Sålänge lösningarna äro koncentrerade tillbakahålles denna dock något genom förefintligheten av molekyler och långsamt vandrande  $\text{HCrO}_4'$ -ioner enligt reaktionen



och diffusionskoefficienten håller sig jämförelsevis oförändrad inom ett vidsträckt koncentrationsområde, hos natriumbikromat t. ex. mellan 4- och 1-n lösningar. Här uppträder t. o. m. ett minimum, då  $\text{HCrO}_4'$ -ionerna nått sitt maximum. Men senare sönderfalla också dessa i väte- och kromationer



och diffusionshastigheten stiger.

Då i såväl kromat- som dikromatlösningar vid mycket stark utspädning till slut föreligga i huvudsak samma ioner, är det klart att även deras diffusionskoefficienter skola med utspädningen allt mera närma sig varandra, vilket framgår av försöken.

Här anförda omständigheter vis å vis diffusionen stå i överensstämmelse med *Heydweillers* och *Jones'* undersökningar över i frågavarande lösningars elektriska ledningsförmåga och dissociationsgrad. Sålunda är t. ex. hos en  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -lösning diss. gr. 95.7 % redan vid utspädningen  $v = 32$ , under det att hos kromatet diss. gr. 93.3 % nås först vid utspädningen  $v = 128$ . I förra fallet blir dissociationen fullständig vid  $v = 128$

och i det senare fallet först vid  $v = 512$ . På samma sätt förhåller det sig med motsvarande kaliumsalt.

Vid utförandet av hithörande experiment hade jag som medarbetare stud. *S. K. Kahila*.

Helsingfors Univ. fys.kem. laboratorium.

### Referat.

Verf. berichtet in den zwei vorliegenden Abhandlungen über die Diffusion der Chromsäure- ( $\text{CrO}_3$ ) und die der Alkalichromat- und -dichromatlösungen. Die Resultate,  $D_{20^\circ}$ , der Experimente sind tabellarisch und graphisch dargestellt und auf Grundlage der Dissoziation dieser Substanzen in verschiedenen konzentrierten Lösungen diskutiert worden.

## Mass-spektrografins tillämpning på kemiska problem\*).

av

Walter Wahl.

Mass-spektrografen har uppkommit på basen av *Goldstein's*, *Wien's* och *J. J. Thomson's* undersökningar över vid elektrisk urladdning i vakuumrör uppkommande positivt laddade partiklar, de s. k. »kanalstrålarna». *Thomson* undersökte åren närmast före 1913 kanalstrålarnas avlänkning genom magnetiska och elektriska fält, och genom en sinnrik anordning av dessa fält vinkelrätt emot varandra bakom katod-kanalen i vakuumröret, samt placering av en fotografisk plåt i strålgången, lyckades han å plåten erhålla en serie parabler. Längs var och en av dessa äro positivt laddade partiklar av samma massa fördelade. Varje parabel representerar alltså partiklar av en viss massa och en viss elektrisk laddning och *Thomson* framhöll redan i sitt första föredrag om de »positiva strålarna», att dessa såsom de utnyttjades i hans parabelapparat giva oss ett nytt fysikaliskt medel till bestämmande av olika slags atomers och molekylers massa, och att vi här hava att göra med en ny fysikalisk metod för kemisk analys, jämförbar exempelvis med spektralanalysen<sup>1)</sup>. Denna »parabelmetod» har senare utvecklats och förfullkomnats, och under nyare tid hava apparaturer enligt *Thomson's* princip, men med betydligt större dispersion, byggts av bl. a. *Conrad*<sup>2)</sup> och *Cartan*<sup>3)</sup>, m. fl.

Vid undersökning av ädelgasen neon fann *Thomson* tvänne linjer, en stark vid masstalet 20 och en svag vid 22. *Thomson* framhöll, att genom hans »analysmetod» förekomsten av tvänne slag av neon med olika atomvikt men inbördes lika kemiska och fysikaliska egenskaper påvisats, och då detta påstående till en början emottogs med stor skepsis, utförde *Thomson* under närmast följande år en serie undersökningar för att påvisa, att den av honom använda neongasen icke innehöll andra ämnen än neon. Dessa undersökningar finnas ingående beskrivna i

\*) Denna uppsats utgör i huvudsak ett referat av ett föredrag hållet inför Finska Kemistsamfundet den 3 maj 1940.

*Thomson's* bok »Rays of positive Electricity»<sup>4)</sup>. År 1913 påvisade emellertid *Soddy*, att en hel del radioaktiva ämnen med olika sönderfallskonstanter hava identiska kemiska och fysikaliska egenskaper och kallade sådana ämnen i s o t o p e r. *Thomson* framhöll nu att hans tvänne neonarter av atomvikt 20 och 22 måste betraktas som icke radioaktiva isotoper av grundämnet neon. Härmed hade man sålunda lärt känna isotoper av såväl icke radioaktiva, som av radioaktiva grundämnen.

*Thomson's* undersökningar av år 1912, enligt hans s. k. parabelmetod, kunna betraktas som de första, primitiva »mass-spektrografiska» bestämningarna. En större exakthet vid bestämning av masstal genom elektrisk och magnetisk avlänkning av kanalstrålar nåddes emellertid först med den av *Aston* år 1920 konstruerade första egentliga mass-spektrografen<sup>5)</sup>, som tillät *Aston* att för ett betydligt antal icke radioaktiva ämnen påvisa förekomsten av isotoper. *Aston* kunde vidare påvisa, att varje isotop hade en atomvikt motsvarande i det närmaste ett helt tal, den bekanta s. k. »*Aston'ska* heltalslagen» och att den kemiskt bestämda atomvikten för ett grundämne motsvarade medelmasstalet för dess isotoper. I över ett decennium har sedan *Aston* så gott som ensam bearbetat detta viktiga område och nått en hel del mycket betydande resultat. Senare hava mass-spektrografer enligt delvis något avvikande principer konstruerats av främst *Dempster*<sup>6)</sup> och *Bainbridge*<sup>7)</sup>, och de flesta grundämnen underkastats en åtminstone preliminärlig undersökning beträffande isotoper.

Som ett resultat av dessa undersökningar hava en hel del lagbundenheter beträffande isotoper och deras fördelning framgått. Hit hör främst den redan nämnda s. k. *Aston'ska* heltalslagen, den *Harkin'ska* regeln, enligt vilken isotoper äro mera sällsynta hos grundämnen med udda ordningstal än hos grundämnen med jämna ordningstal, vilka senare ofta hava många isotoper, tenn t. ex. 10 och xenon 9 stycken. Inga grundämnen hava dock flera än tvänne isotoper med udda masstal. Bland senare påvisade lagbundenheter har den s. k. *Mattauch'ska* regeln angående isobarers stabilitet det måhända största intresset. Ett antal grundämnen hava nämligen isotoper av samma atomvikt s. k. isobarer. Den *Mattauch'ska* regeln utsäger nu, att av isobarer av grundämnen som i ordningsföljden stå omedelbart invid varandra endast en kan vara stabil. Denna regel tillät därför att förutsäga, vilka isotoper av t. ex. kalium och rubidium äro bärare av dessa grundämnen radioaktivitet, d. v. s. instabila, och sönderfalla under avgivande av  $\beta$ -strålning, förutsägelser som senare experimentellt bekräftats. En sammanfattande framställning av de lagbundenheter som hittills iakttagits beträffande isotoper har nyligen lämnats av *Jensen*<sup>8)</sup>. Under

senare år har mass-spektrografen fått en allt större betydelse för atomfysiken, speciellt för den exakta bestämningen av förhållandet mellan massa och energi förmedels mass-spektrografiska dublett-mätningar. Till följd härav har även en förbättring av de mass-spektrografiska metoderna eftersträfvats. Det är främst genom tillämpning av erfarenheterna från elektronoptiken som *Mattauch* och *Herzog* i Wien<sup>9)</sup> lyckats konstruera en mass-spektrograf med stor dispersion och utomordentlig linjeskärpa. Även *Aston*<sup>10)</sup> har väsentligen förbättrat sin apparatur, och i Amerika hava *Dempster*<sup>11)</sup>, *Bainbridge*<sup>12)</sup> och *Bleakney*<sup>13)</sup>, under utnyttjande av elektronoptiska erfarenheter, genomfört nykonstruktioner av sina mass-spektrografer. Alla dessa nya apparaturer giva avsevärt exaktare resultat än de tidigare mass-spektrograferna.

Särskilt vackra dublett-spektra hava erhållits med den *Mattauch-Herzog*'ska för massorna kring 16 till 20. De *Aston*'ska, *Dempsters* nya och *Bainbridge*'s samt *Mattauch-Herzog*'s apparatur upptaga spektra på fotografisk väg, *Dempsters* äldre, *Bleakneys* nya och en senare av *Nier*<sup>14)</sup> byggd, synnerligen väl arbetande apparatur, använda direkt elektrisk mätning av de positiva partiklarna. I *Astons*, *Mattauch-Herzog*'s och *Bainbridges* apparatur alstras de positiva strålarna förmedels högspänningsurladdning i gasfyllt rör, *Dempster* använder starka *Tessla*-urladdningar och *Bleakney* och *Nier* ett slags gasfria (*Coolidge*) urladdningsrör. Vid elektrisk mätning kunna endast mindre gebiet av spektrum undersökas på en gång, vid den fotografiska däremot större delar av spektrum. I de fall då fotografiering förekommer måste plåtarna utmätas med mikrometer, och då kvantitetsbestämningar skola utföras måste plåtarna fotometreras; de elektriska avläsningarna giva däremot direkt resultat. Den *Mattauch-Herzog*'ska apparaturen torde vara den enda, som giver hela spektrum (d. v. s. massor från väte till uran) med samma skärpa och för vilken en exakt (och t. o. m. lineär) dispersionskurva för hela spektralgebietet kan konstrueras.

Det är ej möjligt att i detta sammanhang ingå på vare sig teorin för dessa olika mass-spektrografer eller den apparativa anordningen. Teorin för *Aston*'s första mass-spektrograf ingår ju redan i de flesta läroböcker i fysikalisk kemi<sup>15)</sup> jämte avbildningar av med den och de tidigare amerikanska apparaturerna erhållna resultat, och ämnet har särskilt ingående behandlats av *Aston* i hans bok om isotoper, av vilken den första upplagan utkom år 1922 och den andra år 1933<sup>16)</sup>. Teorin för den *Mattauch-Herzog*'ska mass-spektrografen har av *Herzog* och *Mattauch* behandlats i flera arbeten<sup>17)</sup>, någon detaljbeskrivning av själva apparaturen, sådan den gestaltats i praktiken har däremot ej ännu publicerats.

Då den *Mattauch-Herzog*'ska apparaturen av Prof. *Mattauch*

huvudsakligen användes för undersökningar av betydelse för atomfysiken, utverkade författaren, kort efter det Prof. *Mattauch* publicerat sina första spektra och den nya apparaturens utomordentligt stora företräden framom tidigare klart framstodo, av Prof. *Mattauch* begivande, att i Wien bygga en liknande apparatur, avsedd att användas företrädesvis för undersökningar av kemiska och geologiska problem. Då det gällde byggandet av en stor komplicerad apparatur av vilken t. v. endast ett exemplar fanns, och till vilken det mesta råmateriel och tillbehör ej stod att fås i vårt land, var det av oskattbart värde, att få arbetet utfört i samma verkstad, där den första apparaturen förfärdigats och utexperimenterats. Att få tillgodogöra sig all den erfarenhet, som åtgått till att få den första apparaturen justerad och i arbetsdugligt skick betydde även en mycket stor tidsvinst. Jag är därför Prof. *Mattauch* och Dr. *Herzog* särskilt förbunden, icke blott för deras beredvillighet att låta mig bygga en apparatur, vilken de efter årslånga arbeten förfullkomnat, och detta vid en tidpunkt då de ej ännu i detalj själva beskrivit apparaten, utan även för det utomordentliga tillmötesgående och den älskvärdhet med vilken de ställt sina erfarenheter till mitt förfogande. Även föreståndaren för fysikaliska institutet i Wien, Professor *E. v. Schweidler*, vilken ställde ett arbetsrum till mitt förfogande och gav sitt begivande till apparaturens byggande på institutets verkstad, är jag mycket tack skyldig. Arbetet vidtog i slutet av februari 1938, och järnet till den stora elektromagneten beställdes då och likaså all annan materiel, men då Österrikes anslutning till det Tyska riket skedde kort därpå, inträdde ett betydligt dröjsmål både med materialleveranser och med arbetets utförande. I huvudsak blevo apparaturens olika delar färdiga på sommaren 1938, men då sommarstängning av institutet just då inträffade, måste den slutliga uppmonteringen och justeringen anstå till höstterminens början. Emellertid inträffade i september Sudetlandets anslutning och jag blev ej i tillfälle återvända till Wien förrän i början av november. Under min bortavaro från Wien hade anskaffning av material och mekanikernas arbete övervakats av Prof. *Mattauch*'s assistent Dr. *H. Lichtblau*, som med stor energi, trots de oroliga tiderna genomdrivit arbetets slutförande, samt uppmonterat och justerat apparaten under början av hösten. Härvid blev Dr. *Lichtblau* även i tillfälle att för Professor *Mattauch*'s räkning med den nya apparaturen taga endel plåtar av mass-spektra av europium och av cassiopeium<sup>18)</sup>. Under senare delen av hösten vistades jag i Wien och blev då i tillfälle göra några undersökningar bl. a. av strontium och blypreparat, varpå apparaturen togs sönder och sändes till Helsingfors. I början av 1939 anlände apparaturen till Helsingfors och monterades upp å Universitetets Kemiska laboratorium, där den se-

dan dess varit i användning. Fig. 1 visar en bild av mass-spektrografen sådan den är uppställd å Kemiska laboratoriet. Å väggen mitt för och hörnet till höger är högspänningsanläggningen för bedrivandet av kanalstrålröret monterad, bestående av transformator för 30,000 volt, Westinghouse torr-likriktare, kondensator, elektrostatisk kilovoltmätare med spegel och ljussignalavläsning, milliampèremätare, mm. Till vänster å bordet befinna sig regleringsmotstånd och mätinstrument för ackumulatorströmmen till den stora elektromagneten, vilken synes till höger å mass-spektrografen. Ovanom magneten äro torrellement för det elektriska fältet (1000 Volt) anbragta. Elektromagnetens polskor äro åtskilda av ett sex mm. tjockt horisontalt liggande messingskikt, som dock lämnar den centrala delen mellan polernas ytor öppen, och den sålunda bildade kaviteten, som utgör en del av mass-spektrografens vakuumrum, tjänar som magnetiskt avläkningsrum för de positiva strålarna. Vinkelrätt emot avläkningsrummet är en ca. 30 cm lång, 8 cm hög och 5 mm bred slits utskuren i magnetskorna, sålunda att hälften ligger över och hälften under avläkningsrummet. I denna slits införes plåten, som befinner sig i en messingkasett, vilken genom en särskild konstruktion kan bringas att höja sig eller sänka sig i förhållande till avläkningsrummet, så att en serie olika spektra kunna tagas ovan om varandra å plåten. Plåthållaren är vakuumtätt tillskruvad till magneten, så att plåten befinner sig i mass-spektrografens vakuumrum och de magnetiskt avlänkade kanalstrålarna falla direkt på plåtens yta, där precisionsspalten avbildas som ett skarpt vertikalt streck. Då avlänkningens storlek för varje mass-linje är beroende av magnetfältets styrka, förändras dispersionen vid förändring av magnetströmmen. För erhållandet av skarpa linjer är det därför nödvändigt att magnetströmmen skall kunna hållas fullkomligt konstant under den tid en exposition varar. Å andra sidan är det genom att minska strömstyrkan möjligt att öka dispersionen efter gottfinnande och detta kan särskilt, då undersökning av endast lättare massor kommer ifråga, vara fördelaktigt. Skola åter de tyngsta atomerna såsom thorium och uran fås med å den ca 30 cm långa plåten får man nöja sig med en dispersion, som begynner med ett avstånd av ca 5 mm mellan masslinjerna i den lätta ändan av mass-spektrum och småningom avtar till ca 2 mm i den tunga ändan av mass-spektrum.

Å disken till höger är en röntgenkamera med roterande sektor uppställd, vilken tjänar till anbringande av en svärtningskala å plåten. Innan plåten införes i Mass-spektrografen exponeras med tillhjälp av den roterande sektorn (10 trappsteg) och ett Coolidge-rör (Wo-antikatom, 25,000 volt, 14 milliamp.) en svärtningskala, varpå plåten införes i mass-spektrografen och

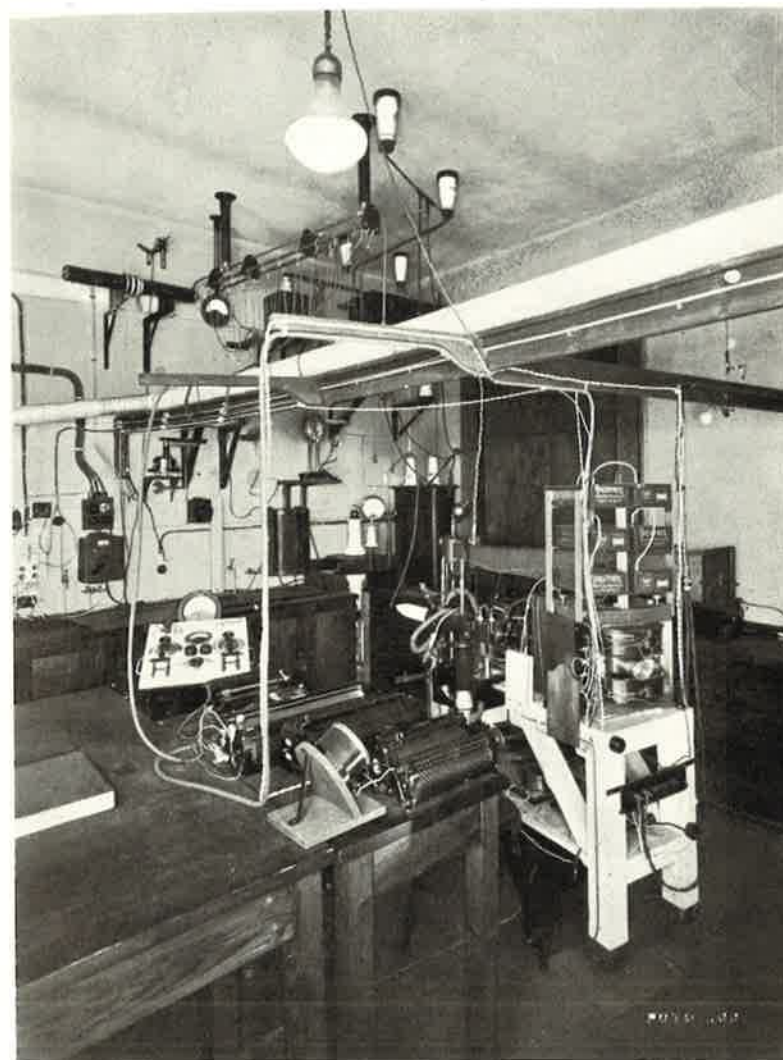


Fig. 1.

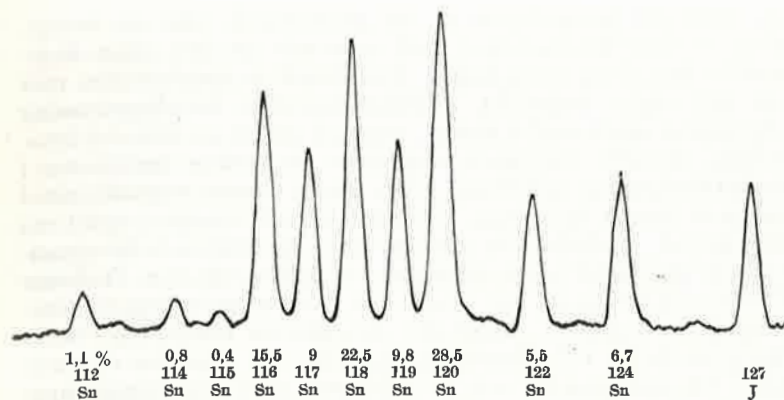


Fig. 2.

ett antal mass-spektra, vanligen fyra, upptagas på plåten, och såväl dessa som svärtningsskalan sedan framkallas och fixeras. Med tillhjälp av denna svärtningsskala bestämes plåtens »gradationskurva» vid fotometreringen. De mass-linjer, vilkas svärtning falla inom den lineära delen av gradationskurvan kunna användas för kvantitativa bestämningar. Fotometreringen har mestadels skett med tillhjälp av en stor, självregistrerande mikrofotometer från Zeiss, vilken finnes uppställd å Universitetets fysikaliska institut och vilken jag genom vänligt tillmötesgående av Prof. *J. Wasastjerna* varit i tillfälle betjäna mig av. Den Zeiss'ska mikrofotometern giver fotogram av den typ, som finnes avbildad å Fig. 2, vilken framställer ett fotogram av ett mass-spektrum av tennsten från Varuträsk i norra Sverige. Varje pik motsvarar här en spektrallinje och pikhöjden är beroende på svärtningens intensitet. Avståndet mellan pikarna är såsom synes jämt, men svagt avtagande i riktning mot större mass-tal, beroende på apparaturens vad vi kunde kalla avtagande »mass-dispersion» i riktning mot större masstal. Pikarna å Fig. 2 representera sålunda isotoperna 112, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 122 och 124 hos tenn. Men bilden utvisar icke blott huru många isotoper, som förekomma hos tenn, utan också vilken massa (atomvikt) de besitta samt deras relativa mängd. Vid kvantitativa analytiska bestämningar förmedels optiska spektra användes vanligen pikhöjden såsom mått å kvantitativ förekomst av ett grundämne (vid användning av icke registrerande fotometer åter mest galvanometerutslaget storlek direkt). I ett mass-spektrum tilltager emellertid, såsom framhållits, linjebredden med tilltagande massa. Detta är fallet för alla hittills byggda mass-spektrografer. *Aston* har därför, för att kunna använda pikhöjden å photogrammet så-

som mått för kvantiteten av ett grundämne, eller en isotop, infört en korrektionsmetod med avseende på den olika linjebreddens hos olika mass-linjer. Emellertid är linjebreddens rätt svår att exakt fastställa, emedan linjernas kantbegränsning ej är skarpt markerad å plåten, utan på grund av dels det fotografiska skiktets kornighet, dels även de minsta variationer i magnetströmmens spänning, vilka under längre expositionstid knappast kunna undvikas, tämligen diffust övergå i spektrets undergrund. I stället för att använda pikhöjden å fotogrammen, har jag därför betjänat mig av ett förfarande, som Professor *Wasastjerna* sedan ett par år använt vid fotometriering av röntgenspektra, varvid i stället för den lineära pikhöjden räknat från grundlinjen till pikspetsen, den yta som omslutes av varje »piks» fotometerkurva och grundlinjen, med planimeter uppmätts och använts som intensitetsmått vid kvantitativ jämförelse av linjernas styrka (svärtningsförhållande) inbördes. Härvid bortfaller nödvändigheten att tillämpa en särskild korrektion för olika linjebredd.

Sedan här nu redogjorts för mass-spektrografins utveckling och de resultat, som rent tekniskt numera kunna uppnås, samt plåtmaterialens fotometriska behandling, övergår jag till att redogöra för mass-spektrografins tillämpning på kemiska problem. På grund av ämnets omfattning är det dock icke möjligt att giva annat än en alldeles allmänt hållen framställning. En del hithörande problem hava redan diskuterats av andra forskare<sup>19)</sup>, detaljbehandlingen av andra problem måste åter stå till specialpublikationer.

#### *Bestämning av grundämnenas isotopiska konstitution och atomvikt.*

Såsom den viktigaste uppgiften för mass-spektrografin, sett ur kemisk synpunkt, framstår fastställandet av antal, massa och relativ mängd av isotoperna hos samtliga grundämnen, vad vi kunna beteckna som »grundämnenas isotopiska konstitution». På detta område har ju, såsom framhållits, ett storslaget pionjärarbete utförts av *Aston*, vilket arbete sedan i detalj fullföljts av *Aston* själv och av ett antal andra forskare. De översikter som tid efter annan publicerats av *Hahn* giva en förträfflig överblick över isotopforskningen, och särskilt den senaste översikten av *Hahn*, *Flügge* och *Mattauch* visar huru omfattande resultaten, som redan ernåtts, äro<sup>20)</sup>. Ett tiotal grundämnen erfordra dock ännu noggrannare undersökning.

Därest antalet och den relativa mängden av ett grundämnes isotoper äro tillräckligt noggrant kända, så kan härur och ur den så kallade »packningskoefficienten», masstalet för grundämnet ifråga beräknas. Vid sina första mass-spektroskopiska undersökningar kom *Aston*, såsom nämnts, till det resultat,

att masstalen för ett elements isotoper äro hela tal den s. k. heltalslagen och att ett grundämnes atomvikt, som ju kan vara ett icke helt tal, utgör ett slags medelvärde, som framgår ur isotopernas atomvikt och relativa mängd. Senare fann dock *Aston*, att isotopernas massa i själva verket något litet avviker från närmaste hela tal. Massan av summan av de »protoner» och »neutroner» av vilka man anser en atom vara uppbyggd, är nämligen icke exakt additiv, beroende på, att vid atomens uppkomst ur protoner och neutroner en viss ringa mängd av massan övergår i energi; och denna energimängd representerar sålunda atomens så att säga exoterma bildningsenergi. Den utgör även ett mått på atomkärnans ifråga relativa stabilitet. I stället för att jämföra de absoluta avvikelserna hos isotopernas massa från närmaste hela tal införde *Aston* den s. k. »packningsfaktorn», vilken han definierade som skillnaden mellan isotopmassan och närmaste hela tal, dividerad med isotopmassan. Tyvärr är denna packningskoefficient tillsvidare exakt känd endast för lätta massor samt för några få tunga massor och måste för övriga massor interpoleras. De nyaste data för packningskoefficienterna finnas sammanställda i den nämnda översikten av *Hahn* och medarbetare<sup>20)</sup>. Med hänsyn till att den kemiska atomvikten hänför sig till masstalet 16 för syre, varemot syre i själva verket består av tre isotoper, av vilka dock isotoperna 17 (= 0.04 %) och 18 (= 0.20 %) förekomma i endast mycket ringa mängd, måste det ur de mass-spektroskopiska data härledda masstalet, vilket vi även kunde beteckna som den »fysikaliska atomvikten» ytterligare multipliceras med omräkningsfaktorn 1,000275, för att man skall erhålla den »kemiska atomvikten».

Kännedomen om antalet och den relativa mängden av de isotoper, som förekomma hos ett grundämne är emellertid även nödvändig, för att vi skola kunna bilda oss ett omdöme om, vilka olika slag av molekyler, som förekomma hos de samman-satta kemiska ämnen i vilka grundämnet ifråga ingår som beståndsdel. Vanligen föreställa vi oss t. ex. brommolekylen såsom  $\text{Br}_2$  med molekylarvikten  $2 \times 79,916 = 159,832$ . Å ett mass-spektrum av en bromförening erhålla vi emellertid tre masslinjer. Detta beror på att brom består av tvänne isotoper av masstalen 79 och 81, vilka förefinnas i ungefär lika mängd, och i själva verket finnes därför tre slags brommolekyler med molekylarvikterna 158, 160 och 162. Medelmolekylarvikten för dessa tre brommolekyler bliver 160 likt den ur gastäthetsbestämning funna, men bromången består såsom sagts i själva verket av molekylerna  $\text{Br}_2$  158,  $\text{Br}_2$  160 och  $\text{Br}_2$  162, vilket t. ex. vid diffusionsförsök, absorptions spektra o. s. v. måste beaktas. I sådana fall då i molekylarformeln av ett ämne ingå tvänne eller flera grundämnen, som hava en komplicerad iso-

topisk konstitution, kan den ju relativt enkla kemiska formeln motsvaras av ett mycket stort antal molekyler av olika molekylarvikt. Om vi taga ett extremt exempel, t. ex. föreningen  $\text{Sn Se}_2$ , tennselenid, så har tenn tio isotoper och selen sex, varav 210 olika kombinationer erhållas med molekylarvikter från 186 till 206. Äro de i en kemisk förening ingående grundämnenas isotopiska konstitution känd, så kan de molekylarkombinationer, som kunna förekomma, härledas och likaså de relativa mängder i vilka de förekomma. Den exakta bestämningen av grundämnenas isotopiska konstitution är sålunda även med avseende härå av stor betydelse.

Man kan vidare emotse, att en noggrann kännedom om grundämnenas isotopiska konstitution kommer att öka vår kännedom om atomkärnornas konstitution och stabilitetsförhållanden och att ytterligare lagbundenheter beträffande isotopfördelningen hos grundämnena, utöver dem, som här redan tidigare anförts, komma att utfinnas.

#### *Fria radikaler.*

Redan ur *J. J. Thomson's* första undersökningar framgick, att bland de positivt laddade partiklar av vilka kanalstrålarna bestå, finnas icke blott atomioner och molekylioner utan även positivt laddade brottstycken av molekyler, vad vi numera lämpligast kunna kalla ioniserade »fria radikaler», d. v. s. fria radikaler som uppträda med en eller flera positiva laddningar på grund av att någon eller några av de i dem ingående atomerna i gasurladdningen förlorat en elektron. Då *J. J. Thomson* först framlade sina resultat voro »fria radikaler» överhuvudtaget ej kända och *Thomson's* formler såsom t. ex.  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  o. s. v. tedde sig rätt svärförståeliga för kemisterna. Sedan dess hava ju de såsom exempel här anförda radikalerna framställts och undersökts och vi kunna nu betrakta alla dessa av *J. J. Thomson* anförda, dåförtiden valenskemiskt taget så absurda formler, såsom »fria radikal-ion» formler. Med mass-spektrografen kunna vi iakttaga dessa fria radikaler endast sålänge de på grund av förlusten av en elektron uppträda som positivt laddade partiklar. I de flesta spektrogram tagna med någon av de mass-spektrografer, vilka arbeta med olje-diffusionspumpar förekomma sålunda ett stort antal linjer, som härröra av fria kolväteradikaler såsom t. ex.  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  o. s. v. Men även relativt tunga massor såsom t. ex.  $\text{JC}^+$ ,  $\text{JCH}^+$ ,  $\text{JCH}_2^+$ ,  $\text{JCH}_3^+$ ,  $\text{JC}_2\text{H}^+$ ,  $\text{JC}_2\text{H}_2^+$  o. s. v. förekomma. Även många oorganiska radikaler återfinnas å plåtarna såsom  $\text{OH}^+$ ,  $\text{NH}^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{SiF}^+$ ,  $\text{SiF}_2^+$ ,  $\text{SiF}_3^+$ ,  $\text{JO}^+$ ,  $\text{JOH}^+$ . Likaså uppträda hydrider av många slag, därest spår till vattenånga finnas kvar i urladdningsröret.

Förekomsten av hydrider och hydridradikaler av typen  $\text{Me H}$ , där  $\text{Me}$  kan vara en flervärd metall eller metalloid lika väl som en envärd, har tidigare vållat, att man för ett flertal metaller trott sig finna flera isotoper än de som faktiskt existera, och av samma orsak hava oriktiga isotopförhållanden erhållits. Det var därför ett gott grepp då *Mattauch* för att upprätthålla urladdningen i ionröret började använda genomströmning av syrgas. Härvid förbrännes väte och hydridbildningen upphäves i de flesta fall fullkomligt och man erhåller t. ex. för kvicksilver och bly riktiga isotopförhållanden. Halogenerna däremot giva ofta även i syrgasström svaga hydridlinjer och även en del kolväteradikallinjer fortbestå.

På grund av den mass-spektrografiska metodens stora känslighet och de små mängder, som därmed kunna påvisas, erhåller man genom den upplysning om förekomsten av de mest olikartade »fria radikaler», och man finner vid granskning av ett större antal plåtar, att det särskilt är vissa grupper av radikaler, t. ex. bland kolväteradikalerna, som oftast uppträda på plåtarna och sålunda förefalla att vara relativt beständiga. Ett par undersökningar enligt en förbättrad parabelmetod angående förekomsten av kolväteradikaler hava offentliggjort av *Conrad* och medarbetare<sup>21)</sup>, samt med *Bleakney's* massspektrograf av *Hipple*<sup>22)</sup>. Å de mera än tusen mass-spektrogram föredragarna hittills tagit med sin mass-spektrograf, finnes ett stort material samlat angående uppträdandet av fria radikaler och det torde ej stöta på överhövan stora svårigheter att omändra mass-spektrografen därhän, att kvantitativa data kunde erhållas om de fria radikalernas sönderfallshastighet, stabilität och uppkomst under olika urladdningsförhållanden m. m.

#### *Mass-spektrografens användning för analytiska ändamål.*

Redan i sina första publikationer om de positiva strålarna och parabel metoden framhöll *J. J. Thomson* att man härvidlag samtidigt hade att göra med en ny analysmetod. I själva verket utgör ju varje upptagning av ett mass-spektrum, liksom varje upptagning av ett optiskt spektrum eller ett röntgen-spektrum, i och för sig en kemisk analys. Särskilt gäller detta, då å en mass-spektrograf en samtidig fotografisk upptagning av hela massgebitet är möjlig, såsom vid användandet av den *Mattauch-Herzog'ska* apparaturen. Arbetar man med ett ionrör med gasurladdning, finner man snart, att en del grundämnen giva mycket starka linjer, även då de förekomma i blott alldeles ringa mängder, varemot av andra grundämnen linjer kunna erhållas endast då särskilda anstalter vidtagas. Till de ämnen, som lätt framträda i spektrum höra framför allt kvick-

silver och jod, men även av brom samt en del kol-fluor radikaler, silicium-fluor radikaler, svavelföreningar och kolväteradikalerna erhållas lätt linjer. Av platinametallerna, wolfram, zirkon m. fl. framträda linjer å plåten endast om dessa ämnen äro anbragta å katoden i avsevärda mängder och träffas av en intensiv bestrålning. En del grundämnen såsom t. ex. antimon framträda tydligt i de första spektra, som man tager, men linjernas intensitet avtager hastigt för varje spektrum man tager av samma preparat. Å andra sidan äro kvicksilvrets linjer mycket persistenta och den mängd kvicksilverånga, som finnes i laboratorieluften är tillräcklig för att så att säga »infektera» apparaturen i så pass hög grad, att starka kvicksilverlinjer erhållas. Kviksilvrets mass-linjer kunna dock avlägsnas från spektra genom att under evakueringen och upptagningen av spektra kyla ett rörformigt bihang av urladdningsröret med flytande luft. Likaså är jodlinjen vid 127 utomordentligt persistent och har man engång haft en jodid å urladdningsrörets katod, kan jodlinjen uppträda ännu å ett femtiotal spektra även om dessa tagits efter omsorgsfulla regörningar av apparaturen. Jodlinjen kan dock avlägsnas, om man låter något fast kaliumhydrat stå i urladdningsröret i vakuum under någon tid. I allmänhet har dock närvaron av jodlinjen 127 å spektra tolererats, ty den sammanfaller ej med någon annan mass-linje och utgör ett gott indexmärke å plåten. Större mängder jod äro dock till stort hinder, ty då uppträda lätt jodkolväteradikaler, som besätta ett stort antal platser å plåten.

Av det ovensagda är utan vidare klart, att kvalitativa analyser av substanser, som innehålla ett stort antal ämnen knappast äro utförbara med mass-spektrografen, emedan vid närvaro av många grundämnen lätt alla platser å plåten bliva besatta, och detta ofta samtidigt av flere ämneskombinationer och atomarter. Om man frånsér från de linjer i den lättare delen av mass-spektrum vilka härröra av dubbelt, tredubbelt eller fyrdubbelt laddade atomer, hava vi ju inalles 238 platser för linjer i mass-spektrum; en för varje helt tal från väte = 1 till uran = 238. Gäller det däremot att kvalitativt påvisa närvaron av något särskilt grundämne i en blandning, så kan man ju i allmänhet analytiskt avlägsna de ämnen, som möjligen kunna koincidera med det sökta ämnets masslinjer, och har detta flere isotoper så får man ju samtidigt flere belägg för analysen. I sådana fall synes mig mass-spektrografen oöverträffbar. Koincidenserna med främmande linjer bliva ej så många, som för röntgenspektra och i synnerhet ej så många som för optiska spektra. Känsligheten är för en del grundämnen större, för andra åter mindre än vid röntgenspektra eller optiska spektra, och på denna grund kunna de tre metoderna tänkas komma att komplettera varandra i en framtid; för till-

fället ställer sig ju dock en mass-spektrograf något kostsamare och svårare att handtera än en röntgenspektrograf för analytiska ändamål.

Vad åter kvantitativa analytiska uppgifter beträffar, så stöter man inom mass-spektrografen på liknande svårigheter, som vid den optiska spektrografen och röntgenspektrografen. Det är t. ex. ej möjligt att kvantitativt bestämma blandningar av ämnen av mycket olika flyktighetsgrad. Anbragta å antikatomden i mass-spektrografen, kan det ena ämnet i blandningen till följd av bestrålningen förflyktigas fortare än det andra, och blandningens sammansättning i ytskiktet förändras efterhand, varför linjeintensiteten kan något förskjutas i successivt tagna spektra. Härtill kommer att i mass-spektrografen vid gasurladdning de olika substansernas koncentration som gasioner inom »katodrummet» kommer att verka avgörande på den relativa linjeintensiteten. Vidare bör ihågkommas att en endast begränsad noggrannhet kan ernås vid alla fotografiska metoder, där de kvantitativa bestämningarna måste baseras på fotometrisk bestämning av linjernas svärtning. Detta gäller såväl de mass-spektrografiska som de röntgenspektrografiska och optiskt spektrografiska metoderna, så snart fotografisk avbildning användes. Emellertid finnes det ett par analytiska uppgifter, som hittills ej på ett tillfredsställande sätt, eller åtminstone ej utan uppoffring av mycken tid, kunnat lösas på rent kemisk väg, där mass-spektrografen kan komma att få en stor betydelse. En dylik grupp av ämnen är framförallt de sällsynta jordarterna, vilkas oxider ju äro varandra rätt lika i kemiskt avseende och vilkas flyktighetsförhållanden även äro i stort sett lika, eller i alla fall av samma storleksordning. Andra ämnesgrupper, som kunna komma i fråga i detta avseende äro niob och tantal, thorium, uran samt strontium och barium, en del av de sällsynta platinametallerna samt ädelstålkomponenterna. Tillsvärdare har föredragaren endast medhunnit undersökningen av ett antal mineral i vilka ingå sällsynta jordarter samt tantal och niob-mineral. Att närmare ingå på resultaten av dessa undersökningar är icke möjligt inom ramen av detta föredrag, men några exempel kunna vara av intresse. Fig. 3 visar sålunda fördelningen av de sällsynta jordarterna i mineralen orthit, gadolinit, fergusonit och yttrotantalit, alla från samma fyndort, pegmatiten från Ytterby i Stockholms skärgård. Bilden återger de fotometriska kurvorna, som erhållas vid fotometriering av mass-spektrons linjer. Varje »pik» å kurvan anger sålunda en masslinjes läge, och dess höjd är ett relativt mått på linjens intensitet och då denna åter utgör ett mått å kvantiteten, återgiva dessa tandade kurvor sålunda såväl vilka sällsynta jordarter som äro företrädda som även närmelsevis i vilken mängd. Skulle varje sällsynt jordart bestå av endast en



de egentliga »ytterjordarna» saknas helt. Lanthan finnes i nästan lika stor mängd som cer. Neodym förekommer i större mängd, men endast litet av samarium och blott spår av europium. Gadolinium och terbium äro åter något rikligare företrädade samt härutöver dysprosium och holmium i små mängder. Spektret är för övrigt av samma typ som orthit-spektret från Ytterby. Mass-spektra av fergusonit och yttrotantalit från Ytterby uppvisa däremot så gott som enbart »ytterjordar», yttrotantaliten nära nog enbart ytterbium och cassiopeium. Jag tror ej att man tidigare kunnat få en så översiktlig bild av de sällsynta jordartsmineralens sammansättning och av fördelningen av de sällsynta jordarterna i desamma, som mass-spektra å fig. 3 giva.

Av våra finska tantaliter finnas ett flertal äldre analyser av *Nordenskiöld*, *Rammelsberg*, *Marignac* m. fl. De hava i allmänhet ansetts vara så gott som rena tantalmineral. Ett mass-spektrogram av Tantaliten från Torro, Sukula by i Tammela visar emellertid, att rätt betydande mängder niobsyra ingår i den jämte huvudbeståndsdelen tantalsyra. Den nyligen funna Columbiten från Eräjärvi i Tavastland innehåller åter t. o. m. något mera tantalsyra än niobsyra, ehuru mineralet kristalliserar i den för columbiterna typiska kristallformen.

*Mass-spektrografisk undersökning av radioaktiva omvandlingsprodukter.*

Vid urans radioaktiva sönderfall bildas efter en serie omvandlingar ur uranisotopen U I 238 blyisotopen 206 samt ur uranisotopen »actinouran» 235 blyisotopen 207. Det ur uranmineralet uppkommande blyet utgör alltså alltid en blandning av isotoperna 206 och 207. Fig. 7 återger fotometerkurvan av »uranbly» ur uraninit från Varuträsk i norra Sverige. Då emellertid omvandlingsperioden för actinouran är väsentligen kortare än för uran I blir ett uranpräparat under tidernas lopp allt fattigare på isotopen 235 actinouran. Ehuru uran nuförtiden innehåller blott 0.7 % av isotopen 235 och 99.3 % av isotopen 238 har i äldre tid actinouranhalten varit större, och ju längre bakåt i tiden man tänker sig försatt, desto actinouranrikare har det då existerande uranet varit. En följd härav är, att det bly vi nu kunna utvinna ur ett uranmineral har en isotopisk konstitution, som beror av för huru länge sedan uranmineralet bildades, d. v. s. dess isotopiska konstitution varierar med uranmineralets ålder.

Även vid thoriums radioaktiva sönderfall bildas som slutprodukt bly, men thorium består av endast en isotop 232 och thoriumblyet har den konstanta atomvikten 208. Fig. 8 återger fotometerkurvan av »thoriumbly» ur monazit från Impilaks Bly som bildats genom radioaktivt sönderfall i mineral som

innehålla såväl uran som thorium består utav isotoperna 206, 207 och 208 i proportioner, som bero av såväl uran och thoriumhalten som av mineralets ålder. Fig. 9 återger fotometerkurvan av bly ur Wiikit från Lokansaari, Impilaks.

Ända till helt nyligen har man antagit att vanligt bly och bly från blymalmer har en konstant isotopisk konstitution till skillnad från bly utvunnet ur uran och thorium mineral, vars isotopiska konstitution och följaktligen även atomvikt kan variera såsom ovan klargjorts. En viktig grund härför var, att atomvikterna för olika prov av »vanligt bly» enligt bestämmningarna knappast skilde sig från varandra mera än inom de experimentella felgränserna. *Aston* hade mass-spektrografiskt bestämt den isotopiska konstitutionen för vanligt bly och erhållit följande sammansättning

Isotoper	204,	206,	207,	208
Procenttal	1.5	28.3	20.1	50.1

Vanligt bly innehåller sålunda, utom de isotoper som bildas ur uran och thorium, i ringa mängd en isotop 204. *Aston* hade visserligen tidigare ansett att blyisotoper 203, 205, 209 och 210 existerade i små mängder i vanligt bly, men detta har senare visat sig icke vara fallet, och man kan nu anse som säkerställt, att i vanligt bly ingå endast isotoperna 204, 206, 207 och 208.

Nyligen har emellertid *Nier*<sup>24)</sup> undersökt mass-spektrografiskt tolv prov av vanligt bly, för vilka noggranna atomviktsbestämningar tidigare utförts, och det visade sig nu, att ehuru atomviktsvariationerna voro mycket ringa, mindre än 0.02, den isotopiska sammansättningen varierade rätt betydligt. Värdena röra sig mellan följande:

Isotoper		204,	206,	207,	208
Procenttal för prov 1.		1.48	23.59	22.64	52.29
» » 7.		1.26	27.31	20.00	51.43

Det är i synnerhet förhållandet 206 : 207 som varierar starkt. Prov 1 härstammar från en geologiskt taget gammal prekambrisk blyglans, (sannolikt ca. 1300 miljoner år gammal) och prov 7 från en senkarbonisk blyglans (ca 230 milj. år). *Nier* hade emellertid även undersökt tvänne andra prekambrisk blymineral, och då han för dessa erhållit nära nog samma isotopiska konstitution, som för provet N:o 1, framlade han hypotesen, att detta gamla, »vanliga bly» kunde betraktas som »uncontaminated lead» d. v. s. ett slags »ursprungligt vanligt bly», som skulle hava existerat i jordens älsta skeden, och att allt annat »vanligt bly» skulle hava bildats ur detta »ursprungliga bly» till vilket sedan under de geologiska tidernas lopp skulle tillkommit bly av radioaktivt ursprung.

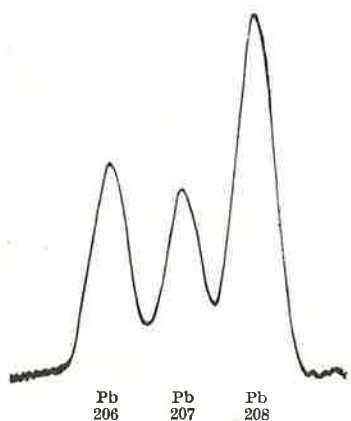


Fig. 4. Pb ur Pb O<sub>2</sub>, Kahlbaum.

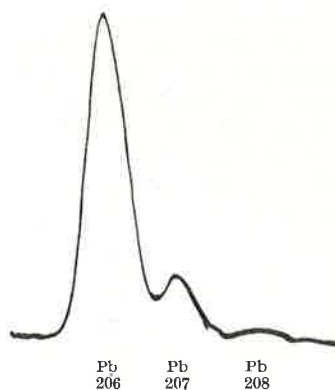


Fig. 7. Uranbly ur Uraninit Varuträsk.

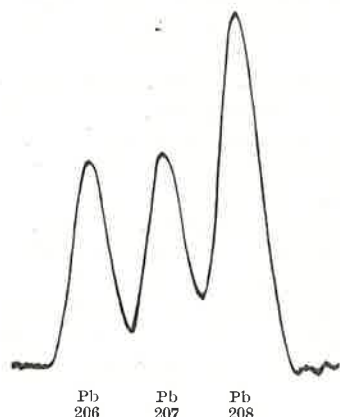


Fig. 5. Pb ur Blyglans Orijärvi.

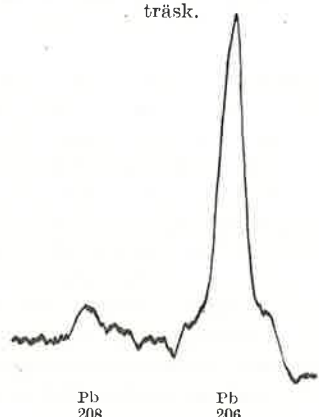


Fig. 8. Thoriumbly ur monazit, Impilaks.

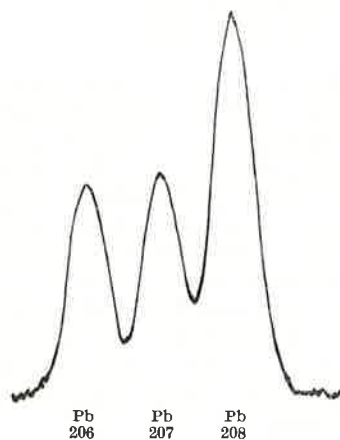


Fig. 6. Pb metall, nat. Långban.

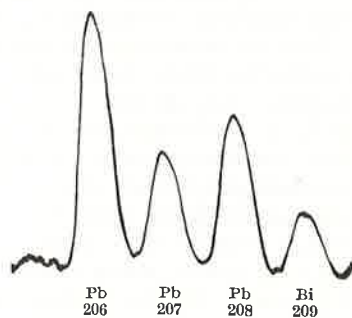


Fig. 9. Radioaktivt bly ur Wiikit, Impilaks.

Emellertid har föredragaren vid undersökning av tvänne av våra gamla fennoskandiska blyprov Fig. 5 o. 6, funnit ännu större variationer i den isotopiska konstitutionen än dem Nier stött på i de av honom undersökta, för det mesta geologiskt taget rätt unga, blyprov. Ett av dessa prov (gediget bly från Långban) innehåller t. o. m. mera av isotopen 207 än av 206<sup>25</sup>) Fig. 6. Nier's hypotes om ett »ursprungligt bly» av konstant sammansättning kan sålunda knappast vara riktig. Detsamma gäller beträffande en av geologen Holmes uppställd hypotes, om ett särskilt slag av bly av konstant sammansättning, som skulle ingå i blymalmen, ett »malmbly»<sup>26</sup>). Holmes tänker sig detta malmbly härstamma från mycket djupt belägna delar av jordskorpan, där det skulle förefinnas uppblandat. Det ser nu närmast ut, som om varje blymalm skulle hava sin individuella isotopiska konstitution, som är beroende på huru mycket thorium bly och huru mycket uranbly, genom naturliga malmbildningsprocesser råkat sammanföras med bly innehållande även isotopen 204. För tillfället veta vi emellertid ej varifrån bly 204 härstammar, om även det är av radioaktivt, ehuru t. v. okänt ursprung, eller om det ingått i ett ursprungligt, vanligt bly. Ej heller veta vi om överhuvudtaget något »ursprungligt bly» av icke radioaktivt ursprung funnits, eller om allt nutida bly härrör från radioaktiva grundämnenas sönderfall under tiden för eller efter de atombildningsprocesser, som lämnade materialet till jordens massa. Vi tanger här en grupp problem, som delvis kunna angripas endast med tillhjälp av mass-spektroskopiska undersökningar. I fig. 5—9 återgivas fotometerkurvorna för några av föredragaren tagna mass-spektra av olika slag av bly från det fennoskandiska urberget, samt av bly ur ett blypreparat Fig. 4.

Förutom de radioaktiva omvandlingarna av uran och thorium hava vi några andra t. v. ej fullt så väl kända grupper av omvandlingar, nämligen alkalimetallerna kaliums och rubidiums omvandling, under avgivande av  $\beta$ -strålning, i kalcium och i strontium. Kalium har enligt vad nyligen utretts tre isotoper 39, 40 och 41, av vilka det är den i nutida kalium i endast 0.01% förekommande isotopen 40, som är instabil och radioaktivt sönderfaller under uppkomst av kalciumisotopen 40, vilken är stabil och sålunda i detta fall utgör slutprodukten av det radioaktiva sönderfallet. Nutida kalcium består till ca 97% av just denna isotop 40 och övriga Ca-isotoper 42, 43, 44, 46, 48 förekomma i endast ringa mängd.

Rubidium har tvänne isotoper 85 och 87, av vilka det är den i nutida rubidium till 27.2% ingående isotopen 87, som under  $\beta$ -strålning sönderfaller uti stabilt strontium 87. Strontium 87 ingår till 7.02% i vanligt strontium, vars huvudisotop är 88 (82.56%). Övriga strontiumisotoper äro 84 (0.56%) och 86 (9.86%). Det är genom mass-spektroskopisk koncentration

av kalium- resp. rubidium-isotoperna och mätning av produkternas  $\beta$ -strålning, som *Smythe* och *Hemmendinger*<sup>27)</sup> visat att det är K 40 och Rb 87 som äro radioaktiva, efter det *Mattauch* på grund av den efter honom benämnda regeln om isotopers stabilitet förutsagt, att det måste vara just dessa isotoper av kalium och rubidium som förorsaka radioaktiviteten. I kalium- och i rubidiumhaltiga mineral av hög ålder måste sålunda ur respektiva alkalimetaller hava bildats Ca40 resp. Sr 87. Då Ca 40 är den dominerande isotopen i vanligt kalcium är det sannolikt ej lätt att påvisa förskjutningar i den isotopiska konstitution hos kalcium. Ur ett par kilogram av en geologiskt taget mycket gammal rubidiumhaltig glimmer från Manitoba hava *Hahn* och medarbetare<sup>28)</sup> för någon tid sedan isolerat ca 150 milligram strontiumsulfat, som mass-spektrografiskt undersökts av *Mattauch* och konstaterats vara den så gott som rena strontium isotopen 87 allena för sig<sup>29)</sup>. Även i detta fall är mass-spektrografen den enda metod genom vilken strontium som bildats genom radioaktivt sönderfall kan påvisas.

Inom den sällsynta jordartsgruppen känner man tillsvidare tvänne svagt radioaktiva leder samarium och cassiopeium. Samarium är  $\alpha$ -strålare och en av dess isotoper, enligt vad som härintills framgått Sa 148, övergår i en neodymisotop. Är den uppkomna neodymisotopen stabil, böra neodympreparat isolerade ur mineral av olika geologisk ålder hava olika isotopisk konstitution, vilket framdeles bör kunna mass-spektrografiskt påvisas. Därest det är den sällsynta cassiopeiumisotopen 176 som är radioaktiv och den är  $\beta$ -strålare, bör den övergå i hafnium 176. Är åter Cp 176  $\alpha$ -strålare, borde Yb 172 bildas. Dessa frågor kunna sannolikt finna sin lösning genom mass-spektrografisk undersökning av cassiopeiumhaltiga sällsynta jordartsmineral.

Slutligen må i detta samband i korthet hänvisas till, att ett tredje slag av radioaktivitet under senare år påvisats hos ett antal »konstjorda» radioaktiva ämnen, väl till först hos ett antal vanadinisotoper. Denna omvandling består i en  $\beta$ -omvandling, där  $\beta$ -partikeln emellertid ej, såsom vid den vanliga  $\beta$ -omvandlingen slungas ut ur atomen i form av  $\beta$ -strålning, utan i stället övergår till en inre ställning i kärnan. Ordningtalet avtager härvidlag med en enhet i stället för att tilltaga med en enhet, som vid den vanliga  $\beta$ -omvandlingen. På grund härav befinner sig den uppkommande produkten vid denna s. k. »inversa  $\beta$ -omvandling» ett steg till vänster om utgångsprodukten i periodiska systemet, i stället för ett steg till höger. Någon elektriskt mätbar strålning förekommer ej vid den »inversa  $\beta$ -omvandlingen». T. v. har denna inversa omvandling påvisats endast hos konstgjort radioaktiva ämnen, men *Mattauch* har framhållit att några undantag från isotop-stabilitätsregeln

möjligen kunde erhålla sin förklaring genom förekomsten av instabilitet, resulterande i invers  $\beta$ -omvandling, ehuru denna instabilitet t. v. ej kunnat på vanligt sätt påvisas. Även dessa frågor torde endast genom mass-spektrografiska undersökningar kunna klarställas.

#### *Mass-spektrografins betydelse för geologiska åldersbestämningar.*

Ur den redogörelse, som i föregående avsnitt givits beträffande en del av de radioaktiva omvandlingarna, framgår, att den isotopiska sammansättningen hos de grundämnena, som utgöra slutprodukter vid radioaktiva omvandlingar, är beroende av huru länge den substans, som omvandlas existerat, ty härpå beror ju huru mycket av omvandlingsprodukterna, som hunnit bildas. Varje radioaktiv process kan därför ömvänt tjäna som tidsmätare, och betjäna vi oss av mineral från olika geologiska tidsperioder, kunna vi genom bestämning av huru mycket av de radioaktiva produkterna som bildats, i förhållande till återstoden av utgångsmaterialet, samt med tillhjälp av kännedomen av ifrågavarande radioaktivitetskonstanter, bygga upp en tidsskala för de geologiska epokerna.

Tidigare var det huvudsakligen förhållandet uran till bly och thorium till bly, som användes för åldersbestämning. Senare tillkom användandet av förhållandet mellan uran, radium och helium. Enligt dessa tre metoder uppbyggdes tidsskalor, som upp till ca 400 miljoner år stämt skäligen väl överens. Visserligen hava radioaktivitetskonstanterna för de olika omvandlingsserierna ej varit kända med fullt tillfredsställande noggrannhet, och stora svårigheter hava mött, genom att det mineralogiska materialet ej alltid varit tillräckligt friskt, m. fl. omständigheter, på vilka här ej närmare kan ingås.

Såsom emellertid av det här tidigare angående blyisotoperna anförda framgår, är det av grundläggande betydelse, att kunna bestämma mängden av de olika blyisotoperna, icke blott den totala blymängden. Och då det tillika av Nier's nyare undersökningar angående bly framgått, att proportionerna isotoperna emellan kunna variera, ehuru atomvikten samtidigt håller sig tämligen lika, är det ej mera tillfyllest, att söka fastställa isotoproportionerna genom atomviktsbestämningar, såsom man tidigare gjorde, utan måste den isotopiska sammansättningen direkt fastställas genom mass-spektrografiska bestämningar. De fysikalisk-kemiska geologiska åldersbestämningarna bliva härigenom i hög grad beroende av möjligheten att erhålla mass-spektrografiska isotopbestämningar. Speciellt den åldersbestämning, som kan grundas på förhållandet mellan blyisotoperna 207 och 206 är helt beroende av masspektrografisk mätning av detta förhållande, och denna metod är så mycket viktigare,

som förhållandet aktino-uranbly till uran I bly är praktiskt taget oberoende av mineralets i fråga vittringsgrad m. fl. omständigheter.

Uran- och thoriummineralen äro ju emellertid ganska sällsynta, och den nyligen klarlagda radioaktiva omvandlingen av rubidium 87 till strontium 87 kommer därför framdeles att hava en stor betydelse, ty ett flertal bärgartsmineral innehålla tillräckligt rubidium för att tillåta användandet av denna metod. För att metoden emellertid skall kunna tillämpas, måste det masspektrografiskt konstateras, att den påvisade strontiummängden verkligen är strontium 87, eller ock huru stor del av den förefintliga strontiummängden utgöres av strontiumisotopen 87, och detta kan endast ske genom mass-spektrografiska mätningar. Den mass-spektrograf vilken föredragaren här avbildat, har även till väsentlig del tillkommit just i ock för lösandet av de i detta avsnitt behandlade geologiska åldersproblemen och speciellt dem, som beröra det fennoskandiska urberget. Emellertid befinner sig detta arbete ännu blott i sin början och ett stort antal bestämningar måste utföras förrän en tillförlitlig åldersskala kan erhållas och våra viktigaste bergartsgrupper inrangeras i densamma.

Såsom av denna översikt över mass-spektrografins användning på kemiska problem och med dem nära sammanhängande fysikaliskt kemiska åldersbestämningar av mineral och bergarter och den exakta bestämningen av tidsföljden i jordens utveckling framgår, finnes det ett stort antal viktiga spörsmål, som endast med tillhjälp av mass-spektrografen kunna lösas.

Mass-spektrografen är ju emellertid tillsvidare ett instrument, som måste särskilt byggas av varje forskare, som önskar använda densamma, men sannolikt är, att den kommer att ytterligare utvecklas och förfullkomnas, så snart en tillverkning i större omfattning å någon instrumentverkstad vidtager, liksom tidigare varit fallet med de optiska spektrograferna.

Det har varit föredragaren möjligt att bygga den av honom använda Mattauch-Herzog'ska mass-spektrografen endast tack vare stort tillmötesgående från många håll, av såväl enskilda personer som av institutioner. Innan jag avslutar detta föredrag skulle jag vilja framföra ännu ett tack särskilt till professor *J. Mattauch* för hans stora beredvillighet att låta mig bygga ett liknande instrument, som det av honom och *Dr Herzog* konstruerade och utexperimenterade, och för att han ställt sin rika erfarenhet till mitt förfogande. Likaså står jag i stor tacksamhetsskuld till Prof. em. *Egon Ritter von Schweidler*, som icke blott möjliggjort byggandet av större delen av apparaturen

å Universitetets i Wien I fysikaliska laboratoriums verkstad av samma mekanici, som tidigare byggt Prof. Mattauch's apparatur, utan även berett mig arbetsplats under några månaders tid i det av honom ledda institutet. Likaså är jag Prof. em. *A. Franke* och avdeln. förest. *Dr F. Hecht* å Universitetets i Wien oorgan. kem. institut tack skyldig, för att jag under min vistelse i Wien blivit i tillfälle utföra nödiga kemiskt präparativa arbeten å kemiska laboratoriet därstädes. Till Prof. Mattauch's assistent i Wien *Dr H. Lichtblau*, som under min bortavaro från Wien under en exceptionellt svår tid omhändertog hela materialanskaffningen samt övervakade mekanikernas arbete, utprovade alla delar till mass-spektrografen och uppmonterade den, och som hjälpt mig vid mina arbeten i Wien och sedermera även under en kortare tid tjänstgjort som assistent hos mig vid laboratoriet i Helsingfors, önskar jag uttala min särskilda erkänsla för den utomordentliga flit och energi han ägnat sitt arbete och för den värdefulla hjälp han lämnat mig.

Till Delegationen för Finska Vetenskaps Societetens Sohlberg'ska Fond och Styrelsen för Wenner-Gren'ska Stiftelsen i Stockholm, som godhetsfullt beviljat mig anslag för mina forskningsarbeten, känner jag mig stå i stor tacksamhetsskuld. Anskaffandet av den mass-spektrografiska apparaturen och nödig elektrisk högspänningsanläggning jämte tillbehör, laboratorieleddningar, mätinstrument m. m. har till stor del bekostats genom dessa medel. Ur de av Wenner-Gren'ska Stiftelsen erhållna medlen har även en del assistentarvoden och verkstadsarbeten kunnat bestridas, varigenom mitt arbete i hög grad främjats.

Jag ber att till Delegationen för Finska Vetenskaps Societetens Sohlberg'ska Fond och i alldes särskild grad till Styrelsen för Wenner-Gren'ska Stiftelsen få framföra mitt vördsamma tack.

#### Deutsches Referat.

*Die Verwendung der Massenspektrographie für chemische Probleme.* Der Vortragende gab zuerst einen Überblick über die Entwicklung der Massenspektrographie aus *J. J. Thomson's* »Parabelmethode« und den ersten Arbeiten von *Aston*, und beschrieb dann den *Mattauch-Herzog'schen* Massenspectrographen. Es wurde danach auf die Bedeutung der Massenspektrographie für die Kernphysik und speziell auf die Bedeutung der Dublett-messungen und die hervorragenden Leistungen der *Mattauch-Herzog'schen* Apparatur gerade auf diesem Gebiet hingewiesen. Da die *Mattauch'sche* Apparatur hauptsächlich für atomphysikalische Arbeiten Verwendung findet, hatte der Vortragende von Professor *Mattauch* die Erlaubnis bekommen eine ähnliche

Apparatur zu bauen um seinerseits hauptsächlich chemische und geologische Fragen zu bearbeiten. In Fig. 1 ist die Apparatur des Vortragenden abgebildet, wie sie im chemischen Institut der Universität Helsingfors aufgestellt ist.

Die chemischen Probleme, die sich in erster Linie für eine massenspektrographische Bearbeitung darbieten, sind alle Fragen über Beziehungen der Isotopen der Grundstoffe, die »isotopische Konstitution« der Grundstoffe, soweit sie nicht schon bekannt ist, sowie Atomgewichtsbestimmungen. Massenspektrographisch lassen sich auch die elektrisch geladenen Bruchstücke von Molekülen und »freien Radicalen« die sich in den Vacuum-entladungsröhren bilden, gut übersehen, und die Beständigkeit u. s. f. derselben untersuchen.

Es besteht auch die Möglichkeit massenspektrographisch analytische Untersuchungen auszuführen, worauf schon *J. J. Thomson* seinerzeit hingewiesen hatte. Es wurde vom Vortragenden Bestimmung solcher Grundstoffkombinationen demonstriert, die sich auf rein chemischem Wege nur mit Schwierigkeit durchführen lassen, wie die Analyse der Tantal-Mineralen und der Seltenen Erdminerale. Als Beispiele wurden die vier Minerale der klassischen Ytterby Fundstelle, deren Massenspektrogramme (Photometer-Kurven) in Fig. 3 dargestellt sind, angeführt.

Eine besondere Bedeutung kommt der massenspektrographischen Untersuchung der Isotopenverhältnisse derartiger Grundstoffe zu, die durch radioaktive Zerfallsprozesse entstanden sind. Hieran schliessen sich mehrere Methoden das absolute Alter von Mineralen und Gesteinen physikalisch-chemisch zu bestimmen. Hierbei sind eindeutige Ergebnisse nur dann zu erreichen, falls gleichzeitig eine massenspektrographische Bestimmung der Isotopenverhältnisse durchgeführt wird, und der Massenspektrograph ist demnach heutzutage auf diesem Gebiet geradezu unentbehrlich. Auch haben diese Methoden eine besondere Bedeutung bei der Erforschung des alten Grundgebirgsgebietes von Fennoskandia und die Bestimmung der Reihen- und Zeitfolge der dort stattgefundenen gebirgsbildenden Prozesse.

Zuletzt spricht der Vortragende seinen Dank aus für das Entgegenkommen, mit dem Herr Professor *J. Mattauch*, früher in Wien, jetzt in Berlin-Dahlem, ihm gestattete einen Mattauch-Herzog'schen Massenspektrographen zu bauen, und seine reiche Erfahrung auf dem Gebiete der Massenspektrographie zur Verfügung stellte. Auch Herrn Dr. *H. Lichtblau*, der in Wien die Materialanschaffung und den Bau des Massenspektrographen überwachte, sowie die Prüfung und Aufstellung desselben übernahm und später kürzere Zeit in Wien und in Helsingfors dem Vortragenden als Assistent behilflich war, spricht der Vortrager seine grosse Anerkennung aus. Die Herrn Professoren *v. Schweid-*

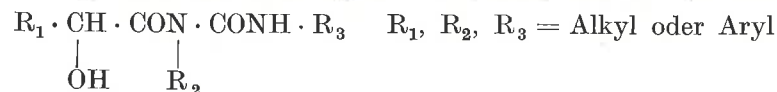
*ler* und *Franke* hatten die Freundlichkeit dem Vortragenden während eines Aufenthaltes in Wien Arbeitsräume zur Verfügung zu stellen, wofür er seinen besten Dank ausspricht. — Der Bau des Massenspektrographen und die Durchführung der beschriebenen Untersuchungen war nur infolge von Bewilligungen von Mitteln seitens des »Sohlberg'schen Fonds« (Gesellschaft der Wissenschaften Finnlands) und der Wenner-Gren Stiftung in Stockholm möglich. Der Vortragende spricht seine grosse Dankbarkeit für die bewilligten Forschungsmittel aus.

#### Litteraturhänvisningar:

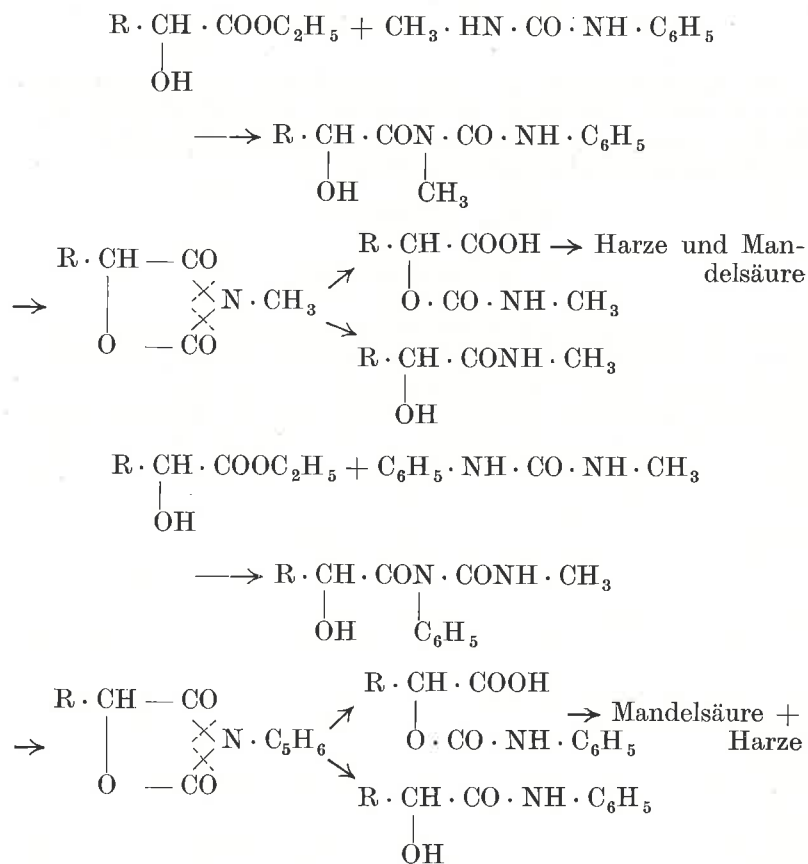
- 1) *Sir J. J. Thomson*, Föredr. Roy. Inst. 1912—13.
- 2) *R. Conrad*, Physik. Z. 31 (1930) 888.
- 3) *L. Cartan*, J. Phys. Radium 8 (1937) 111.
- 4) *Sir J. J. Thomson*: Rays of Positive Electricity and their Application to Chemical Analysis. London 1913.
- 5) *F. W. Aston*, Phil. Mag. 38 (1919) 709; »Isotopes« London 1922.
- 6) *A. J. Dempster*, Phys. Rev. 11 (1918) 316; 20 (1922) 631.
- 7) *K. F. Bainbridge*, J. Frankl. Inst. 210 (1930) 751; 212 (1931) 317.
- 8) *H. Jensen*: Naturwissenschaften XXVII (1939) 793 & 841.
- 9) *R. Herzog u. J. Mattauch*; Ann. d. Phys. 19 (1934) 345.
- 10) *F. W. Aston*, Proc. Roy. Soc. Ser. A (1937).
- 11) *A. J. Dempster*, Proc. Amer. Phil. Soc. 75 (1935) 755.
- 12) *K. T. Bainbridge a. E. B. Jordan*, Phys. Rev. 50 (1936) 282.
- 13) *M. B. Sampson a. W. Bleakney*, Phys. Rev. 50 (1936) 456.  
*W. Bleakney a. J. A. Hipple*, Phys. Rev. 53 (1938) 521.
- 14) *A. O. Nier*: Phys. Rev. 48 (1935) 283; 49 (1936) 272; 50 (1936) 1041.
- 15) *A. Eucken*, Lehrb. d. Chem. Physik. 2 Aufl. I pp. 30—34.
- 16) *F. W. Aston*, Mass-spectra and Isotopes, London 1933.
- 17) *R. Herzog u. J. Mattauch*, Ann. d. Phys. 19 (1934) 345. *J. Mattauch*, Phys. Z. 35 (1934) 571. *R. Herzog*, Z. f. Phys. 89 (1934) 447; 97 (1935) 596. *J. Mattauch u. R. Herzog*, Z. f. Phys. 89 (1934) 786. *J. Mattauch*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, math. nat. Kl. IIa 145 (1936) 461. Phys. Rev. 50 (1936) 617. *J. Mattauch*, Naturwissenschaften 25 (1937) 156, 170, 189, 738. *J. Mattauch*, Z. f. techn. Physik XII (1937) 525.
- 18) *J. Mattauch u. H. Lichtblau*, Z. f. Phys. 111 (1939) 514. Z. physikal. Chem. B. 42 (1939) 288.
- 19) *J. Mattauch*, Z. f. anorg. Chemie 236 (1938) 209.
- 20) *O. Hahn, S. Flügge u. J. Mattauch*, Ber. deutsch. Chem. Ges. 73 (1940) A. 1.
- 21) *O. Eisenhut u. R. Conrad*, Z. f. Elektrochem. (1930) 90.
- 22) *J. A. Hipple*, Phys. Rev. 53 (1938) 530.
- 23) *F. W. Aston*, Proc. Roy. Soc. A. 146 (1934) 46.
- 24) *A. O. Nier*; Journ. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 1571. Phys. Rev. 55 (1939) 153.
- 25) *W. Wahl*, Finska Kemistsamfundets Meddel. XLVIII (1939).
- 26) *A. Holmes*, Economic Geol. 32 (1937) 763.
- 27) *W. E. Smythe a. A. Hemmendinger*, Phys. Rev. 51 (1937) 178 & 1052.
- 28) *O. Hahn, F. Strassmann u. E. Walling*, Naturwissenschaft. 25 (1937) 189.
- 29) *J. Mattauch*, Naturwissenschaft. 25 (1937) 189.



des Mandelsäure-phenylurethans gegen Natrium-Alkoholat in der verwendeten Reaktionszeit untersucht. Dabei wurde das Urethan fast ganz zerstört unter Bildung von Harzen und Mandelsäure. Da in anderem Zusammenhang<sup>2)</sup> festgestellt worden ist, dass als primäres Produkt möglicherweise auftretendes Monoureid



durch Einwirkung von Alkali unter Ringbildung leicht zum 3,5-substituierten 2,4-Dioxo-oxazolidin übergeht und dieses durch Ringaufspaltung weiter das entsprechende Urethan und Amid entstehen lässt, soll man wohl annehmen, dass die Reaktion auch hier hauptsächlich in ähnlicher Weise verläuft.



<sup>2)</sup> *Aspelund*, Acta Acad. Aboens, Math. et. Phys., XIII, 1.

Es ist zwar auch möglich, dass entbundenes Anilin, bzw. Methylamin mit dem  $\alpha$ -Oxysäureester unter Bildung von Anilid, bzw. Methylamid unmittelbar reagiert hat.

Auf Grund der Ausbeute an isolierten Produkten kann man feststellen, dass bei der Reaktion zwischen Ester und Harnstoff die  $\text{NH}_2$ -Gruppe leichter reagiert als  $-\text{NHCH}_3$ , während die  $-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe am trägsten reagiert. (Das Acetyl-methylureid bildet ja bekanntlich schnell Methylharnstoff bei Einwirkung von Natrium-Alkoholat).

### Beschreibung der Versuche.

#### Mandelsäureäthylester.

##### I. Mit Phenylharnstoff.

0,7 g Natrium (1,1 Äquiv.) in 15 ccm abs. Alkohol wurden mit 5 g Ester (1 Äquiv.) und 3,8 g Phenylharnstoff (1 Äquiv.) versetzt, 1 Stde gekocht und dann abgekühlt. 3,21 g Natriumverbindung des 5-Phenyl-2,4-dioxo-oxazolidins wurden abgesaugt. 0,32 g von dieser Verbindung wurden in wenig Wasser gelöst und mit 1,7 n Salzsäure versetzt. Dabei wurden 0,22 g 5-Phenyl-2,4-dioxo-oxazolidin vom Schmp. 108—09° erhalten (Mischprobe).

Das alkoholische Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und ausgeäthert. Der Ätarrückstand (0,17 g) wurde in Alkohol gelöst, wobei Mandelsäureanilid, Schmp. 147—48°, auskrystallisierte (Mischprobe).

Aus der ausgeätherten, wässrigen Lösung krystallisierten nach Zugabe von Mineralsäure 0,68 g 5-Phenyl-2,4-dioxo-oxazolidin aus, Schmp. 108°. Das saure Filtrat wurde ausgeäthert und aus dem Rückstand noch 0,12 g desselben Oxazolidins isoliert. Die Bildung des erwähnten Oxazolidins erreichte somit in diesem Fall 74 Proz. d. Th.

##### II. Mit Acetyl-methylharnstoff.

0,28 g Natrium (1,08 Äquiv.) wurden in 15 ccm abs. Alkohol mit 2 g Ester (1 Äquiv.) und 1,32 g Harnstoff (1,02 Äquiv.) versetzt, die Mischung 1 Stde gekocht und die Lösung im Vakuum verdampft. Der Rückstand wurde in 10 ccm Wasser gelöst und mehrmals ausgeäthert. Der krystallisierte Ätarrückstand (0,4 g) war Mandelsäuremethylamid (Mischprobe). Die wässrige Lösung wurde mit konz. Salzsäure gegen neutrales Lackmuspapier schwach sauer gemacht, wobei 0,75 g 5-Phenyl-2,4-dioxo-oxazolidin in reiner Form auskrystallisierten. Das Filtrat wurde einigemal ausgeäthert und der Ätarrückstand durch Reiben mit Äther gereinigt, wobei 0,12 g Mandelsäuremethylamid isoliert wurden. Schmp. 96—97° (Mischprobe).

Aus der ätherischen Mutterlauge konnten noch 0,07 g des erwähnten Oxazolidins und etwas Mandelsäure herausgearbeitet werden.

### III. Mit Phenyl-methyl-harnstoff.

0,51 g Natrium (1 Äquiv.) wurden in 25 ccm abs. Alkohol gelöst, mit 4 g Ester (1 Äquiv.) und 3 g Methyl-phenyl-harnstoff (0,9 Äquiv.) versetzt und sodann 5 Stdn gekocht. Nach der Abkühlung wurde die Reaktionslösung mit 1,5 ccm Eisessig versetzt und die Lösung im Vakuum verdampft. Der Rückstand wurde mit 25 ccm Wasser versetzt und dreimal ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde im Vakuum über Natriumhydroxyd getrocknet (5,6 g) und sodann mit Äther geknetet. Das Ungelöste (2 g) wurde in Alkohol gelöst, woraus 0,4 g und nach Verdünnen mit etwas Wasser noch 0,2 g unreines Mandelsäureanilid auskristallisierten. Nach Umkristallisation aus Benzol schmolz die Substanz bei 147—48°. Die Identität mit dem Mandelsäureanilid wurde durch Mischprobe festgestellt. Zugabe von mehr Wasser verursachte die Abscheidung von wenig Methyl-phenyl-harnstoff in unreiner Form (Mischprobe nach Umkristallisation aus Alkohol). Das verdünnte, alkoholische Filtrat wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Äther behandelt, wobei 0,62 g Mandelsäuremethylamid auskristallisierten. Schmp. 93—95° (Mischprobe).

Das Ätherfiltrat (nach 2 g) wurde mit Wasser geschüttelt. Aus der Wasserlösung wurden 0,5 g Mandelsäuremethylamid isoliert. Die Ätherlösung wurde eingedampft. Aus dem harzigen Rückstand (2,2 g) konnten nur wenig Mandelsäureanilid und Methyl-phenyl-harnstoff herausgearbeitet werden.

Die ursprüngliche, ausgeätherte, wässrige Reaktionslösung wurde im Extraktionsapparat mit Äther 6 Stdn ausgezogen, wodurch noch 0,2 g Mandelsäure-methylamid erhalten wurden. Sodann wurde die Lösung mit 2 ccm konc. Salzsäure sauer gemacht. Mit Äther konnten daraus 0,48 g Substanz extrahiert werden, die nach Kneten mit Benzol bei 116—17° schmolz (0,33 g) und als Mandelsäure identifiziert wurde (Mischprobe).

Um eine Vorstellung über den Verlauf der Reaktion zu erhalten, wurde das Verhältnis des Ausgangsmaterials gegen Einwirkung von Natrium-Alkoholat unter gewissen Bedingungen untersucht, die wahrscheinlich während der Reaktion auftreten können.

0,34 g Natrium wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, 2 g Methyl-phenyl-harnstoff zugegeben und 5 Stdn gekocht. Der Alkohol wurde im Vakuum verdampft und der Rückstand mit 20 ccm n Salzsäure behandelt. 1,8 g unveränderter Harnstoff wurden abgesaugt. (Nach dem Eindampfen im Vakuum konnte kein Anilingeruch im Reaktionsprodukt festgestellt werden).

0,3 g Mandelsäure-phenylurethan wurden zu einer Lösung von 0,025 g Natrium (1 Äquiv.) in absolutem Alkohol gegeben und 5 Stdn

gekocht. Der Alkohol wurde teilweise im Vakuum verdampft und warm von ausgefallener Substanz abgessen. Diese wurde auf Fliesspapier und Ton gepresst (0,09 g), in 1 ccm n Salzsäure gelöst und die Lösung ausgeäthert. Der Ätherrückstand war 0,065 g. Schmp. 118—19°. Die Substanz war Mandelsäure (Mischprobe).

Der abgessene Alkohol wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand war 0,135 g und bestand aus einem Harz, woraus kristallisierte Substanzen nicht isoliert werden konnten. Nach Sauer machen kristallisierten aber aus der wässrigen Lösung 0,02 g Mandelsäure-phenylurethan und mit Äther konnten 0,05 g Mandelsäure aus dem Filtrat ausgezogen werden.

0,25 g Natrium wurden in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst, worauf 2 g Mandelsäureester und 1,03 g Anilin zugefügt wurden. Die Lösung wurde 5 Stdn gekocht. Der Alkohol wurde im Vakuum fast vollständig abgedampft. Der abgekühlte Rückstand wurde mit 23 ccm n Salzsäure versetzt und geknetet, worauf 1,2 g Mandelsäureanilid vom Schmp. 145—46° abgesaugt wurden (Mischprobe).

### *α*-Oxybuttersäureäthylester.

#### I. Mit Phenylharnstoff.

0,175 g Natrium (1 Äquiv.) wurden in 10 ccm absolutem Alkohol und hierin 1 g Phenylharnstoff (etwa 1 Äquiv.) gelöst, worauf 1 g Ester zugefügt wurde. Die Mischung wurde 1 Stde gekocht, im Wasser aufgeschlämmt und zweimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (0,5 g) roch nach Anilin und wurde mit verdünnter Salzsäure geknetet. Die ungelöste Substanz wurde abgesaugt (0,13 g). Schmp. 125—35°. Nach dem Reiben mit Äther war der Schmp. 144—45°. Ausbeute 0,1 g Phenylharnstoff (Mischprobe).

Die verdünnte salzsaure Lösung wurde ausgeäthert. Der Ätherrückstand machte nur 0,05 g aus. Nach Reiben mit Benzol konnte daraus 0,01 g Phenylharnstoff isoliert werden.

Die wässrigen Lösungen wurden vereinigt, mit 6 ccm n Salzsäure angesäuert (lackmus-, aber nicht congosaure Reaktion) und viermal ausgeäthert. Der Ätherrückstand kristallisierte bei Abkühlung zum grössten Teil. Die Substanz wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung wurde mit 4 ccm n Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung wurde nochmals ausgeäthert und zu schwach lackmus-saurer Reaktion gebracht, worauf wieder ausgeäthert wurde. Der Ätherrückstand (0,4 g) kristallisierte vollständig innerhalb einiger Stunden. Schmp. 54—55°. Die Substanz war 5-Äthyl-2,4-dioxo-oxazolidin (Mischprobe).

Die lackmussaure Lösung wurde stark sauer gemacht und ausgeäthert. Der Ätherrückstand war nur 0,015 g und wurde deshalb nicht untersucht.

II. Mit Methyl-phenyl-harnstoff.

0,18 g Natrium (1,03 Äquiv.) wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und 1,02 g Methyl-phenyl-harnstoff (0,9 Äquiv.) und 1 g Ester zugegeben. Nach 3 ½ stündiger Kochung wurde mit 0,5 ccm Eisessig versetzt, mit Wasser verdünnt und zweimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, das mit der früheren, wässrigen Lösung vereinigt wurde. Die Ätherlösung wurde getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (0,95 g) wurde mit Äther geknetet, wobei 0,27 g Methyl-phenyl-harnstoff auskristallisierten. Schmp. 146—47° (Mischprobe). Die ätherische Lösung wurde mit 3 ccm n Natronlauge ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Äther gelöst und Ligroin bis zur Trübung zugesetzt. 0,04 g  $\alpha$ -Oxybuttersäureanilid auskristallisierten (Mischprobe) dabei. Durch weitere Zugabe von Ligroin konnten noch 0,025 g Anilid von etwas niedrigerem Schmp. isoliert werden. Nach Umkristallisation aus Benzol stieg jedoch der Schmp. bis auf 88—89°. Aus der Ligroin-Ätherlösung wurden keine anderen, kristallisierenden Verbindungen erhalten.

Die alkalische Lösung wurde sauer gemacht und ausgeäthert. Der Rückstand (0,03 g) war leicht löslich in Äther, Benzol und Wasser und wurde nicht untersucht.

Die ursprüngliche wässrige alkoholische Lösung wurde ausgeäthert, sauer gemacht und wieder ausgeäthert. Aus der sauren Lösung konnte nur 0,01 g Substanz ausgezogen werden. Der erste Ätherrückstand war 0,05 g und bestand wahrscheinlich aus einer Mischung von Anilid und Methyl-phenyl-harnstoff. Schmp. nach Verreiben mit Benzol unscharf, teilweise etwa 70°, vollständig geschmolzen bei etwa 110°.

## Die Einwirkung von $\alpha$ -Halogenfettsäurechloriden und $\alpha$ -Halogenfettsäureestern auf Harnstoffe.

Von Helge Aspelund.

Frühere Untersuchungen über die Reaktion der  $\alpha$ -Halogen-säurehalogenide mit Harnstoff und monosubstituierten Harnstoffen haben gezeigt, dass  $\alpha$ -Halogensäureureide sehr leicht gebildet werden. Es wird angegeben, dass aus diesen Ureiden durch alkoholisches Kali die entsprechenden Hydantoine entstehen.

Ich habe unlängst diese Ergebnisse bestätigen können, aber ausserdem gefunden, dass die Hauptprodukte bei der Alkalieinwirkung keineswegs aus den Hydantoinen bestehen, sondern aus den isomeren 2-Imino-4-oxo-oxazolidinen<sup>1)</sup>.  $\alpha$ -Bromureide habe ich in anderem Zusammenhang dargestellt, und zwar als Spaltungsprodukte bei der Einwirkung von Alkali auf 5-Brom-5-alkyl- oder -aralkylbarbitursäuren und auf die entsprechenden N-phenyl- oder -methylsubstituierten Brombarbitursäuren.

Weil es weder Hepner und Frenkenberg<sup>2)</sup> noch mir gelungen ist, halogenhaltige Zwischenprodukte aus solchen 5-Brombarbitursäuren zu isolieren, die Substituenten an den beiden Stickstoffatomen tragen, entschloss ich mich das Verhalten des Phenylchloracetylchlorids zum Methyl-phenyl-harnstoff zu untersuchen.

Die Reaktion wurde in Benzollösung auf dem Wasserbade ausgeführt. Anstatt des erwarteten  $\alpha$ -Chlorureids wurde als Hauptprodukt 2-Phenylimino-3-methyl-5-phenyl-4-oxo-oxazolidin erhalten und ausserdem etwas 1,5-Diphenyl-3-methylhydantoin isoliert. Die Reaktion ist also unter Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Ringschluss weitergegangen:

<sup>1)</sup> Acta Acad. Aboens., Math. et Phys., XII, 5.

<sup>2)</sup> J. pr. Chem. 134, 249 (1932).





Die alkalische Lösung wurde bis zur Trübung sauer gemacht und ausgeäthert. Der Ätherrückstand war nur 0,05 g (leicht löslich in Alkohol) und wurde nicht weiter untersucht.

### II. Mit Acetyl-methylureid.

*Vers. 1.* — 1,2 g Acetyl-methylureid (1,03 Äquiv.) und 1,88 g Phenylchloracetylchlorid in 30 ccm Benzol wurden 7 Stdn gekocht, wonach die Mischung über Nacht stehen gelassen wurde. Die entstandene Fällung wurde abgesaugt. Schmp. 157—60°, Ausbeute 0,57 g. Nach Umkristallisation aus Alkohol war der Schmp. 166—67°.

0,1628 g Subst.: 0,1038 g AgCl  
 $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$  Ber. Cl 15,65 Gef. 15,77.

Das N-Phenylchloracetyl-N'-methyl-harnstoff ist recht leicht löslich in heissem Alkohol und heissem Benzol, schwer löslich in Äther und Wasser auch in der Wärme.

Das benzolische Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand mit Alkohol verrieben. 0,79 g weniger reine Substanz obiger Zusammensetzung wurde erhalten. Nach Umkristallisation aus Alkohol war der Schmelzpunkt recht gut.

*Vers. 2.* — 1 g Methylharnstoff (1,1 Äquiv.) und 2,32 g Phenylchloracetylchlorid wurden 5 Stdn in 30 ccm Benzol gekocht. Am folgenden Tage wurde das Benzol abgedampft und der Rückstand mit 30 ccm Alkohol verrieben. Die feste Substanz wurde abgesaugt. Schmp. 158—61°. Ausbeute 0,68 g. Der Alkohol wurde teilweise abgedampft, wobei noch 0,51 g N-Phenylchloracetyl-N'-methylharnstoff isoliert werden konnten. Schmp. 160—61° (Mischprobe).

Um die Konstitution der Verbindung zu bestimmen, wurde 1 g Phenylchloracetyl-N'-methyl-harnstoff mit 1,25 g Anilin 1 Stde auf 150—60° erhitzt. Nach der Abkühlung wurde die Mischung mit verdünnter Salzsäure und Äther verrieben. Die ungelöste Substanz wurde abgesaugt und mit Äther und Wasser gewaschen. Schmp. 177—81°. Ausbeute 0,9 g. Nach Umkristallisation aus Alkohol war der Schmp. 199—201°. Die Substanz war 1,5-Diphenylhydantoin (Mischprobe).

### III. Mit Methyl-phenyl-harnstoff.

*Vers. 1.* — 2 g Phenylchloroessigsäurechlorid und 1,56 g (etwa 1 Äquiv.) Methyl-phenyl-harnstoff in 10 ccm Benzol wurden 5 Stdn auf dem Wasserbade gekocht, sodann abgekühlt, mit Wasser und Äther versetzt und geschüttelt. Die Ätherschicht wurde abgetrennt, mit Wasser einmal gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (2,5 g) wurde mit Alkohol verrieben, wobei er sofort kristallisierte. 1,5 g Substanz wurden abgesaugt. Schmp. etwa 83—85°. Sie wurde aus 5 ccm Alkohol umkristallisiert. 1,27 g Sub-

stanz vom Schmp. 90° wurden abgesaugt. Aus der Mutterlauge kristallisierte noch etwas von derselben Substanz vom Schmp. 91° aus.

0,1436 g Subst.: 13,1 ccm N (22,5°, 767 mm)  
 $C_{16}H_{14}O_2N_2$  Ber. N 10,53 Gef. 10,54

2-Phenylimino-3-methyl-5-phenyl-4-oxo-oxazolidin ist sehr leicht löslich in Benzol und Äther, etwas schwerer löslich in Alkohol und sehr wenig löslich in Wasser.

Das alkoholische Filtrat (nach 1,5 g) wurde zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther verrieben und die ungelöste Substanz, welche nicht näher untersucht wurde, abgesaugt. Die Ätherlösung wurde mit verdünnter Lauge und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (0,55 g) wurde mit Äther verrieben. Die ungelöste Substanz schmolz unscharf bei etwa 165°. Nach Umkristallisation aus Alkohol war der Schmp. 183°. Die Substanz war 1,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin. (Mischprobe).

Zur Identifizierung wurde das 1,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin aus 1,5-Diphenylhydantoin durch Methylierung mit Methyljodid im Gegenwart von Natrium-Alkoholat dargestellt. 0,11 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst, 1,5 g Diphenylhydantoin und dann 1 ccm Methyljodid zugegeben, 20 Min. gekocht und abgekühlt. 0,7 g Substanz wurden erhalten, Schmp. 171—74°. Die Substanz wurde in Äther gelöst, mit verdünnter Lauge geschüttelt und gewaschen. Der Rückstand schmolz bei 183°.

*Vers. 2.* — 2 g Phenylchloracetylchlorid und 1,56 g Methyl-phenylharnstoff wurden ohne Lösungsmittel 5 Stdn auf dem Wasserbade erhitzt, abgekühlt und mit Wasser verrieben. Die ungelöste Substanz wurde in Alkohol gelöst, woraus schöne Schuppen auskristallisierten. Schmp. 111—12°. Ausbeute 0,4 g. Nach Umkristallisation aus Alkohol war der Schmp. 113°.

0,1285 g Subst.: 8,7 ccm N (24°, 764 mm).  
 $C_{10}H_9O_3N$  Ber. N 7,33. Gef. 7,74.

Das 3-Methyl-5-phenyl-2,4-dioxo-oxazolidin ist leicht löslich in Benzol, etwas schwerer löslich in Alkohol und Äther und recht schwerlöslich in Wasser.

0,2 g dieses Oxazolidins wurden in 5 ccm Wasser aufgeschlämmt, 1 ccm n Natronlauge (1 Äquiv.) zutropft und die Mischung 1 Min. gekocht, wobei sich die feste Substanz löste, abgekühlt und dreimal ausgeäthert. Der Ätherrückstand (0,03 g) wurde mit etwas Äther verrieben und abgesaugt. Schmp. 91—93°. Die Substanz war Mandelsäure-methylamid (Mischprobe).

Die gegen Lackmus alkalische Wasserlösung wurde sauer gemacht und dreimal ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde mit Wasser verrieben, wobei er kristallisierte. Schmp. 127—28° unter Gasentwicklung. Ausbeute 0,12 g.

Nach Umkristallisation aus Benzol wurde die Verbindung analysiert.

0,1269 g Subst.: verbr. 6,01 ccm 0,1 n NaOH  
 $C_{10}H_{11}O_4N$  Ber. 6,07 » » »

Das Mandelsäure-methylurethan ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer löst es sich in Äther, Benzol und Wasser.

*Vers. 3.* — 1 g Phenylchloroessigsäurechlorid und 0,8 g Methylphenyl-harnstoff wurden in 15 ccm Benzol nur 30 Min. gekocht. Nach der Abkühlung wurde mit Wasser verrieben und Äther zugegeben. Die ungelöste Substanz wurde abgesaugt. Schmp. 147—48°. Sie war Methylphenyl-harnstoff (Mischprobe). Ausbeute 0,12 g. Die Äther-Benzollösung wurde getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst, woraus 0,28 g Substanz vom Schmp. 112° auskristallisierten. Sie war das oben erwähnte Dioxo-oxazolidin. Das Filtrat wurde zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit Äther verrieben, wobei 0,26 g Substanz von etwas unscharfem Schmp. 162—70° auskristallisierten. Sie wurde mit wenig Wasser verrieben, wobei 0,24 g Substanz sich sehr leicht lösten. Bei Alkalizugabe trat starker Anilingeruch hervor und die Substanz war allem Anschein nach Anilinhydrochlorid.

Die Ätherlösung wurde eingedampft und die Substanz wieder mit Äther verrieben, wobei 0,08 g 3-Methyl-5-phenyl-2,4-dioxo-oxazolidin vom Schmp. 102—05° auskristallisierten. Nach Umkristallisation aus Alkohol wurde schöne Schuppen erhalten. Schmp. 113°.

*Einwirkung von Alkali und Säure auf 2-Phenylimino-3-methyl-5-phenyl-4-oxo-oxazolidin.*

*Vers. 1* — 0,25 g Oxazolidin, in 5 ccm Wasser aufgeschlämmt, wurden mit 1 ccm n Natronlauge (0,95 ccm = 1 Äquiv.) versetzt und 2 ½ Stdn gekocht. Die Öltröpfchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit verschwanden allmählich während der Reaktion, bei deren Abbrechung noch ein Tropfen zu sehen war. Nach der Abkühlung wurde der fest gewordene, klebrige Öltropfen entfernt und in verdünntem Alkohol gelöst. Daraus kristallisierten 0,03 g unverändertes, reines Ausgangsmaterial (Mischprobe). Nach Wasserzugabe wurde noch 0,01 g etwas weniger reine Substanz erhalten.

Bei der Abkühlung der Reaktionsflüssigkeit kristallisierten 0,055 g Methylphenyl-harnstoff, Schmp. 147—48° (Mischprobe) aus. Das Filtrat wurde dreimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand war Methylphenyl-harnstoff. Schmp. nach Reiben mit Äther 147—48° (Mischprobe). Die salzsaure Lösung wurde ausgeäthert, dabei wurde aber kein Rückstand aus dem Äther erhalten.

Die ausgeätherte Wasserlösung wurde mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure sauer gemacht, wobei Trübung entstand. Sie

wurde ausgeäthert. Der Ätherrückstand war zum grössten Teil sehr leicht löslich im Wasser, der ungelöst gebliebene Anteil war schmierig. Die Wasserlösung wurde eingengt und mit Benzol behandelt. Schmp. 117—18°. Die Substanz war Mandelsäure (Mischprobe). Die wässrige Lösung wurde sodann stark sauer gemacht, wobei noch 0,03 g Mandelsäure aus der Lösung ausgezogen werden konnten.

*Vers. 2* — 0,2 g Oxazolidin wurden in 5 ccm 10 proz. Schwefelsäure 30 Min. gekocht. Nach der Abkühlung wurde die ölige Substanz fest und Kristalle schieden sich ab. Schmp. 111—12°. Ausbeute 0,11 g. Die Substanz war 3-Methyl-5-phenyl-2,4-dioxo-oxazolidin (Mischprobe).

*Vers. 3* — 0,25 g Oxazolidin in 5 ccm Wasser wurden mit 0,95 ccm n Salzsäure (1 Äquiv.) versetzt und eine Stunde gekocht. Nach der Abkühlung wurden 0,15 g 3-Methyl-5-phenyl-2,4-dioxo-oxazolidin abgesaugt. Schmp. 109—112° (Mischprobe). Das Filtrat wurde ausgeäthert, da aber der Ätherrückstand nur kaum 0,01 g ausmachte, wurde er nicht untersucht.

*Chloracetylchlorid.*

I. Mit Acetyl-methylureid.

1 g Acetyl-methylureid und 1,06 g Chloracetylchlorid (1,09 Mole) in 30 ccm absolutem Benzol wurden 1 ½ Stdn gekocht. Nach der Abkühlung wurde filtriert. Ausbeute 0,89 g. Schmp. 184—89°. Nach der Umkristallisation aus Alkohol war der Schmp. der fettglänzenden Kristalle 200—01°.

0,1086 g Subst.: 17,3 ccm N (16°, 765 mm).  
 $C_4H_7O_2N_2Cl$  Ber. N 18,61 Gef. 18,82.

N-Chloracetyl-N'-methyl-harnstoff ist leicht löslich in heissem Alkohol und heissem Wasser, aus denen es beim Abkühlen gut kristallisiert, schwerer löslich in Äther und Benzol.

Das Benzolfiltrat wurde eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser verrieben und abgesaugt. 0,06 g weniger reine Substanz obiger Zusammensetzung wurden erhalten. Schmp. 176—80°. (Mischprobe).

Wenn man Methylharnstoff anstatt des Acetyl-methylureids verwendet, wird auch dieselbe Substanz erhalten.

II. Mit Methylphenyl-harnstoff.

3 g Methylphenyl-harnstoff und 2,4 g Chloracetylchlorid (1,06 Äquiv.) wurden in 40 ccm trockenem Benzol 6 Stdn gekocht. Am folgenden Tage wurden 3,15 g halogenhaltige Substanz vom Schmp. etwa 150° abgesaugt. Nach Umkristallisation aus Alkohol war der Schmp. 152°.

0,1560 g Subst.: 0,0989 g AgCl.  
 $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$  Ber. Cl 15,65 Gef. 15,68

N-Chloracetyl-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff ist recht löslich in heissem Benzol, etwas schwerer in heissem Alkohol, schwerlöslich in Äther und Ligroin.

Die Benzollösung wurde mit Wasser geschüttelt und getrocknet. Der Rückstand machte 0,92 g aus. Schmp. 142—44°, aus Alkohol umkristallisiert 151°. Die Ausbeute war 0,65 g. Die Ausbeute an reiner Substanz machte also 85 Proz. d. Th. aus.

Um die Konstitution der Verbindung zu bestimmen, wurden 0,5 g des angegebenen Harnstoffs in 3 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 4,4 ccm n Natronlauge versetzt und 3 Min. gekocht. Am folgenden Tage wurden 0,04 g Substanz abgesaugt. Schmp. 186°. Nach noch einem Tage wurde die Lösung sauer gemacht und 0,28 g Substanz abgesaugt. Schmp. 185°. Die beiden Substanzen waren identisch (Mischprobe). Im Schrifttum wird für das 1-Phenyl-3-methyl-hydantoin der Schmp. 185° angegeben, während 1-Methyl-3-phenyl-hydantoin schon bei 110° schmilzt.

1 g N-Chloracetyl-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff und 1,25 g Anilin wurden eine Stunde bei 150—60° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Äther und verdünnter Salzsäure behandelt. Die ungelöste Substanz (0,73 g) vom Schmp. 167—72° wurde abgesaugt. Nach Umkristallisation aus Alkohol war der Schmp. 185—86° und gab keine Depression mit dem obigen, durch Alkalieinwirkung erhaltenen 1-Phenyl-3-methyl-hydantoin.

0,1030 g Subst.: 13,2 ccm N (18,5°, 758 mm)  
 $C_{10}H_{10}O_2N_2$  Ber. N 14,74 Gef. 14,85

#### *Phenylchloroessigester und Harnstoff.*

*Vers. 1* — 0,8 g Natrium (2,3 Äquiv.) wurden in 17 ccm absolutem Alkohol gelöst und 1 g Harnstoff (1,1 Äquiv.) zugefügt. Nachdem dieses sich gelöst hatte, wurden zu der warmen Lösung 3 g Phenylchloroessigester ziemlich schnell getropft und die Flüssigkeit 2 Stdn auf dem Wasserbade gekocht. Sodann wurde mit Wasser verdünnt und zweimal ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt. Dieses Wasser wurde mit der ausgeätherten, wässrigen Lösung vereinigt. Die Lösung wurde gegen neutrales Lackmuspapier schwach alkalisch gemacht und die entstandene Fällung abgesaugt. Ausbeute 1,3 g. Schmp. 237—38° unter Gasentwicklung. Die Substanz war 2-Imino-5-phenyl-4-oxo-oxazolidin (Mischprobe). Eine Probe wurde 30 Min. mit 10 Proz. Schwefelsäure gekocht. Die Lösung wurde ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 108°. Die Substanz war 5-Phenyl-2,4-dioxo-oxazolidin.

Das schwach alkalische Filtrat (nach 1,3 g) wurde mit einem Tropfen konz. Salzsäure gegen Lackmus neutral gemacht und ausgeäthert. Der Ätherrückstand (0,43 g) wurde mit Benzol verrieben und kristallisierte dabei. Schmp. 163—70°. Ausbeute 0,26 g. Nach Umkristallisation aus Wasser war der Schmp. 174—76°. Die Substanz war 5-Phenyl-hydantoin (Mischprobe).

Die ausgeätherte Lösung wurde mit 2 ccm n Salzsäure schwach congosauer gemacht und wieder ausgeäthert. Der Ätherrückstand (0,12 g) war kristallinisch und wurde mit Benzol aufgeköcht. Schmp. 173—75°. Die Substanz war Phenylhydantoin (Mischprobe).

*Vers. 2* — Zu einer Mischung von 3 g Phenylchloroessigester und 1 g Harnstoff in absolutem Alkohol wurden 0,31 g Natrium (0,9 Äquiv.), in absolutem Alkohol gelöst, getropft. Die Flüssigkeit wurde 4 Stdn gekocht. Am folgenden Tage wurde der Niederschlag abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen. Ausbeute 1,08 g. Die Substanz wurde in Wasser aufgeschlämmt, erwärmt und abgesaugt. Schmp. 242° unter Gasentwicklung. Ausbeute 0,45 g. Die Substanz war 2-Imino-5-phenyl-4-oxo-oxazolidin (Mischprobe). Als das wässrige Filtrat mit 0,2 ccm n Salzsäure versetzt wurde, wurde es stark sauer gegen Lackmus und etwas trübe.

Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten keine nennenswerten Mengen einheitlicher, kristallisierender Substanzen isoliert werden.

#### *Phenylchloroessigester und Acetyl-methylureid.*

*Vers. 1* — 1,18 g Natrium wurden in absolutem Alkohol und hierin 2 g Acetyl-methylureid gelöst und dann 3 g Ester zugetropft. Die Mischung wurde 2 ½ Stdn gekocht. Nach der Abkühlung wurde mit Wasser verdünnt und 2-mal ausgeäthert. Die wässrige Lösung wurde mit 2 ccm konz. Salzsäure lackmus- aber nicht congosauer gemacht. Der abgesaugte Niederschlag wog nach dem Trocknen im Vakuum 0,84 g. Schmp. etwas unscharf 110—20°, nach Umkristallisation aus Benzol 118—21°. Die Substanz war 2-Methyl-imino-5-phenyl-4-oxo-oxazolidin (Mischprobe). Eine Probe wurde mit 10 Proz. Schwefelsäure 15 Min. gekocht. Der Ätherrückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 108°. Keine Depression mit 5-Phenyl-2,4-dioxo-oxazolidin.

Das schwach saure, wässrige Filtrat war etwas trübe und wurde mit Äther ausgezogen. Der Ätherrückstand wurde mit Benzol verrieben, wobei 0,05 g einer Substanz vom Schmp. 169—72° auskristallisierten. Die Substanz war 5-Phenyl-1-methyl-hydantoin.

Aus der ursprünglichen Ätherlösung konnten keine kristallisierenden Verbindungen in nennenswerten Mengen isoliert werden.

*Vers. 2* — 0,64 g Natrium wurden in absolutem Alkohol und hierin 1,6 g Ureid gelöst, sodann 2,4 g Ester zugetropft und 4 Stdn gekocht. Die Mischung wurde mit Wasser verdünnt und zweimal ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde gewaschen und eingedampft. Der

Rückstand (0,27 g) konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Die wässrigen Lösungen wurden vereinigt und mit 8 ccm n Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand (0,26 g) wurde mit Benzol verrieben, wobei er kristallisierte. Schmp. 112—15° (trübe), 116° klare Schmelze. Nach einem Tage im Vakuum 118—119°. Ausbeute 0,11 g. Die Substanz war 2-Methylimino-5-phenyl-4-oxo-oxazolidin. (Mischprobe).

Die wässrige Lösung wurde mit 5 ccm n Salzsäure schwach lackmussauer gemacht und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde mit Äther verrieben und kristallisierte dabei. Schmp. 116—18°. Ausbeute 0,11 g. Die Substanz war 2-Methylimino-5-phenyl-4-oxo-oxazolidin (Mischprobe). Aus dem wässrigen Filtrat konnten nach Säurezugabe noch 0,025 g derselben Substanz erhalten werden.

#### *Phenylchloressigester und Phenylharnstoff.*

*Vers. 1* — 0,8 g Natrium (2,3 Äquiv.) wurden in 17 ccm absolutem Alkohol und hierin 2,3 g Phenylharnstoff (1,12 Äquiv.) gelöst und zu der warmen Lösung allmählich 3 g Phenylchloressigester getropft. Die Mischung wurde eine Stunde gekocht. Die Fällung (2,97 g) wurde abgesaugt, in warmem Wasser gelöst und die Lösung sauer gemacht. Der Niederschlag wurde abgesaugt. Schmp. 196—98°. Ausbeute 1,3 g. Die Substanz war 1,5-Diphenylhydantoin (Mischprobe). Eine Probe wurde in warmem, verdünntem Natronlauge gelöst. Nach einigen Stunden wurde das ausgeschiedene Natriumsalz abgesaugt, in Wasser gelöst und die Lösung sauer gemacht. Schmp. 201—02°.

Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Säure versetzt, so dass sie noch alkalisch gegen Lackmus war. Die ausgefallene Substanz (0,29 g) vom Schmp. 198—203° gab Depression mit dem 1,5-Diphenylhydantoin. Nach Umkristallisation aus 10 ccm Alkohol war der Schmp. 213—15°. Ausbeute 0,22 g. Die Substanz war 2-Phenylimino-5-phenyl-4-oxo-oxazolidin (Mischprobe).

Das Filtrat wurde gegen Lackmus, aber nicht gegen Congo sauer gemacht. Die ausgeschiedene Substanz (0,66 g) wurde in 3 ccm n Natronlauge gelöst, die Lösung ausgeäthert und stufenweise angesäuert. 1 ccm n Salzsäure schlug das 2-Phenylimino-5-phenyl-4-oxo-oxazolidin (0,11 g, Mischprobe) nieder. Dann wurden noch 0,14 g weniger reines Oxazolidin niedergeschlagen (Mischprobe) und schliesslich 0,23 g 1,5-Diphenylhydantoin vom Schmp. 194—97° ausgeschieden (Mischprobe).

*Vers. 2* — 2,3 g Phenylharnstoff und 3 g Phenylchloressigester wurden in absolutem Alkohol gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von 0,31 g Natrium in absolutem Alkohol getropft. Die Mischung wurde 4  $\frac{1}{3}$  Stdn gekocht. Nach 5 Min. entstand eine Trübung, nach weiteren 5 Min. trat ein Niederschlag hervor. Nach der Abkühlung wurde die kleine Fällung abgesaugt und mit etwas Alkohol

gewaschen. Die Fällung wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung sauer gemacht, wobei kein Niederschlag entstand. Im alkoholischen Filtrat fiel eine schöne Substanz (0,3 g) aus. Schmp. 208—09°. Sie gab keine Depression mit 2-Phenylimino-5-phenyl-4-oxo-oxazolidin.

Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser verdünnt und zweimal ausgeäthert. Aus der wässrigen Lösung schied 0,5 ccm n Salzsäure (lackmus- aber nicht congosauer) 0,05 g Substanz vom Schmp. 178—90° aus. Nach Umkristallisation aus Alkohol war der Schmp. 200—202°. Die Substanz war 1,5-Diphenylhydantoin (Mischprobe).

Die ätherische Lösung wurde mit 5 ccm n Natronlauge und mit Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung wurde stufenweise angesäuert. Bei Zugabe von 4 ccm n Salzsäure wurde erst 0,15 g Substanz ausgeschieden. Bei Umkristallisation aus Alkohol wurde daraus erst 0,06 g 2-Phenylimino-5-phenyl-4-oxo-oxazolidin, dann 1,5-Diphenylhydantoin erhalten. Bei erneuter Zugabe von Säure (0,5 ccm) wurden 0,05 g 1,5-Diphenylhydantoin ausgefällt. Schmp. 202—03° nach Umkristallisation aus Alkohol (Mischprobe).

#### *Phenylchloressigester und Methyl-phenyl-harnstoff.*

0,8 g Natrium wurden in 17 ccm absolutem Alkohol und hierin 2,5 g Methyl-phenyl-harnstoff (1,1 Äquiv.) gelöst, worauf 3 g Ester in 5 Min. zugetropft wurden. Die Mischung wurde 5 Stdn gekocht. Nach Abkühlung wurde der Niederschlag abgesaugt, in Wasser aufgeschlämmt und aufgekocht. 0,63 g Substanz wurden abgesaugt. Schmp. 176—78°. Sie war 1,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin. (Mischprobe).

Das alkoholische Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und zweimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (2,7 g) wurde in warmem Benzol gelöst. Nach Abkühlung wurden 0,93 g Methyl-phenylharnstoff abgesaugt. Das benzolhaltige Filtrat wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand in Alkohol gelöst. Aus der Lösung kristallisierte eine Substanz (0,12 g) vom Schmp. 129—32°. Nach zwei Umkristallisationen aus Äthylalkohol war der Schmp. 138—39° (Schmelze etwas trübe, bei 142° klar). Die Substanz gibt Depression mit Methyl-phenyl-harnstoff.

Die wässrigen Lösungen wurden vereinigt und bis zu lackmus-, aber nicht congosaurer Reaktion angesäuert. Am folgenden Tage wurde die Fällung abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 138—40° unter Gasentwicklung. Ausbeute 0,1 g.

#### *Chloressigester und Phenylharnstoff.*

*Vers. 1* — 1,3 g Natrium (2,3 Äquiv.) wurden in 25 ccm absolutem Alkohol und hierin 3,7 g (1,1 Äquiv.) Phenylharnstoff gelöst und zu der Lösung 3 g Chloressigester getropft.

Die Mischung wurde 2  $\frac{1}{2}$  Stdn gekocht. Der abgesaugte Niederschlag wurde in warmem Wasser gelöst, da aber die ganze Lösung beim Abkühlen erstarrte, wurde etwas mehr Wasser zugegeben und dann erhitzt, bis alles sich gelöst hatte. Zu der warmen Lösung wurden 1,6 ccm konz. Salzsäure zugegeben und noch eine Zeit lang unter Umrühren erhitzt. 2,1 g Substanz wurden abgesaugt. Schmp. 193°. Die Substanz war 1-Phenylhydantoin (Mischprobe). Zum Vergleich wurde die Verbindung durch Zusammenschmelzen von Chloracetylharnstoff und Anilin dargestellt.

Das alkoholische Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und zweimal ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde gewaschen und das Waschwasser mit der früheren wässrigen Lösung vereinigt. Diese wurde zur lackmusneutraler Reaktion gebracht. Der abgesaugte Niederschlag machte 0,28 g aus. Schmp. 233—34°. Das Filtrat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit 3 ccm n Natronlauge ausgezogen. Bei Ansäuerung der alkalischen Lösung fielen 0,025 g Substanz aus. Schmp. 229—30°.

Durch Umkristallisation aus Alkohol wurde der Schmp. bis auf 235—36° gesteigert.

0,1081 g Subst.: 15,0 ccm N (25°, 764 mm)  
 $C_9H_8O_2N_2$  Ber. N 15,91 Gef. 15,81.

2-Phenylimino-4-oxo-oxazolidin ist löslich in Alkohol, schwerlöslich in Äther, Benzol und Wasser.

Die Substanz wurde mit 10 proz. Schwefelsäure gekocht. Die Lösung wurde ausgeäthert und der Äther getrocknet und verdampft. Der harzartige Rückstand kristallisierte beim Verreiben mit Benzol. Die Substanz war 2,4-Dioxo-oxazolidin (Mischprobe).

*Vers. 2* — 3,65 g Phenylharnstoff und 3 g Chloressigester wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst, worauf 0,5 g Natrium (0,9 Äquiv.) in absolutem Alkohol zugegeben wurden (insgesamt 20 ccm Alkohol). Die Mischung wurde 4  $\frac{3}{4}$  Stdn gekocht. Nach halbstündigem Abkühlen wurde die Lösung filtriert. Die Fällung wurde mit Alkohol gewaschen, mit etwas Wasser verrieben, kurz erwärmt und die ungelöste Substanz (0,07 g) durch Absaugen entfernt. Das Filtrat wurde mit 4 Tropfen konz. Salzsäure sauer gemacht. 0,14 g Substanz vom Schmp. 240—42° wurden abgesaugt. Sie gibt starke Depression mit 2-Phenylimino-4-oxo-oxazolidin.

Im alkoholischen Filtrat entstand eine Fällung (0,2 g), die abgesaugt wurde. Schmp. 145—46°, nach Erwärmen mit Wasser 151—52°, starke Depression mit Phenylharnstoff. Ausbeute 0,16 g. Die Substanz war identisch mit dem obigen, wasserunlöslichen Produkt (0,07 g). Nach Umkristallisation stieg der Schmp. bis auf 153°.

Das alkoholische Filtrat (nach 0,2 g) wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit 20 ccm n Natronlauge ausgezogen. Die alkalische Lösung wurde mit Äther geschüttelt und mit 9 ccm Salzsäure bis zu lackmusneutraler Reaktion

versetzt. Am folgenden Tage wurden wenige nadelförmige Kristalle von 1-Phenylhydantoin abgesaugt. Schmp. 193° (Mischprobe).

*Chloressigester und Methyl-phenyl-harnstoff.*

*Vers. 1* — 1,3 g Natrium (2,3 Äquiv.) wurden in absolutem Alkohol und hierin 4,03 g Methyl-phenyl-harnstoff (1,1 Äquiv.) gelöst, worauf 3 g Ester zugetropft wurden. Die Mischung wurde 4  $\frac{3}{4}$  Stdn gekocht. 3 g Substanz wurden abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Sie wurde mit warmem Wasser behandelt, abgekühlt und abgesaugt. Ausbeute 1,58 g. Schmp. 185—86°.

Die Substanz war 1-Phenyl-3-methyl-hydantoin (Mischprobe). Aus der alkoholischen Lösung konnten ausser Methyl-phenyl-harnstoff keine nennenswerten Mengen anderer kristallisierenden Substanzen isoliert werden.

*Vers. 2* — 2,81 g Phenylharnstoff (1,1 Äquiv.) und 2,09 g Chloressigester wurden in absolutem Alkohol gelöst, worauf 0,35 g Natrium (0,9 Äquiv.) in absolutem Alkohol zugetropft wurden (insgesamt 16 ccm Alkohol). Die Mischung wurde 4  $\frac{1}{4}$  Stdn gekocht. Die nach Abkühlen gebildete Fällung wurde abgesaugt und mit etwas absolutem Alkohol gewaschen. Die Substanz (3,1 g) wurde mit Wasser aufgeköcht, heiss abgesaugt und mit Alkohol aufgeköcht. Nach einpaar Stunden konnten 1,2 g 1-Phenyl-3-methyl-hydantoin abgesaugt werden Schmp. 184—85°. Noch 0,05 g etwas unreineres Hydantoin konnten isoliert werden aus der Fällung, welche aus der heissen Wasserlösung kristallisierte.

Aus der alkoholischen Lösung konnten auch in diesem Versuch ausser dem Methyl-phenyl-harnstoff keine anderen Substanzen erhalten werden.

Die Ausbeute des Hydantoin im zweiten Versuch (1,2 g) ist etwas besser als die entsprechende Menge im ersten (1,106 g).

0,1326 g Subst.: 16,7 ccm N (20°, 766 mm)  
 $C_{10}H_{10}O_2N_2$  Ber. N 14,74 Gef. 14,67.

Herrn Stud. chem. F. Grönberg, der bei den Untersuchungen über die Einwirkung von  $\alpha$ -Halogenfettsäureestern auf Harnstoffe mitgearbeitet hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

## Kalkmätningen i havet med särskild tillämpning på Östersjöbäckenet.

### Förelöpande översikt

av

*Kurt Buch.*

Frågan om de kemiska betingelserna för utfällning resp. upplösning av kalciumkarbonat i havet utgör ett centralt intresse för oceanografien, ty den berör problem från de mest olikartade grenar av naturvetenskaperna, som taga del i havets utforskning. Geologen t. ex. har intresse av betingelserna för kalksedimentation i områden, där vattnet är övermättat med kalk, resp. för utlösningen av kalk ur botten i de stora starkt undermättade djupen, varifrån den upplösta kalken av strömmarna borttransporteras till andra områden, där de fysikaliska och kemiska förhållandena omgestaltas så, att vattnet åter blir övermättat och utfällning, antingen kemisk eller också biologisk, kan äga rum. Detta spel innebär geologisk omdaning av havets botten i stora mått, vars förlopp vi kunna följa med tillhjälp av den kemiska analysen. Samtidigt giva dessa analysvärden åt den fysiska oceanografen värdefulla upplysningar om strömmarnas beskaffenhet, riktning osv. Biologen har upplysts om att den mångskiftande alstringen av kalkorganismer är rikligast i de starkast övermättade områdena. Kemisten har funnit intresseväckande relationer mellan kalkhaltstalen och havets övriga lösta beståndsdelar samt fastställt relationerna mellan kalciumkarbonatlösligheten och kolsyrejämviktssystemet i havet. Det är dessa relationer, som hava givit oss de hjälpmedel, vilka erfordras att bestämma, till vilken grad ett vatten under givna fysikaliska och kemiska betingelser är över- resp. undermättat i avseende å kalk. Hittills utförda massbestämningar hava allaredan, särskilt beträffande öppna oceanområden, givit värdefulla upplysningar, merendels dock av kvalitativ natur i frågor av antydd art.

Frågan om kalciumkarbonatmätningen är ett komplicerat fysikaliskt-kemiskt jämviktsproblem men lika mycket en dyna-

misk fråga, om det gäller att utreda de reala förhållandena i havet självt, enär den stationära gestaltningen städse är ett resultat av utfällnings- resp. utlösningshastigheter i beroende av de tillförande resp. borttransporterande strömmarnas beskaffenhet. En kvantitativ utredning om de dynamiska frågorna kan man knappast ännu tala om.

Kalkmätningstillståndet är bestämbar, om man känner till kalciumkarbonatets löslighet i havsvattnet av given salt-halt och given temperatur samt kolsyresystemets jämviktsläge. Och det experimentella underlaget för dess fastställande blir då bestämningen av vattnets Ca-halt och de analytiska bestämningar, till antalet två, varigenom nämnda jämviktsläge bestämmas. De praktiskt ändamålsenligaste bestämningarna härvidlag äro titrationsalkaliniteten eller det s. k. basöverskottet samt pH. Lika väl användbara, ehuru mödosammare i utförandet äro CO<sub>2</sub>-tensionen, som kan ersätta pH och totalkolsyrehalten, som kan ersätta titr.alk. I föreliggande arbete begagnas förenämnda bestämningsspar pH och titr.alk. Beträffande alla nämnda faktorer är följande att nämna. 1) K o l s y r e j ä m v i k t s s y s t e m e t. Beträffande detsamma föreligger den experimentella utredning, som givits av en internationell arbetskommission bestående av *Buch, Harvey, Wattenberg, Gripenberg* jämte senare tillägg och nybestämningar av *Buch*<sup>1)</sup>, 2) K a l c i u m k a r b o n a t e t s l ö s l i g h e t. Här användas de bestämningar, som utförts av *H. Wattenberg* och medarbetare (17, 18). Alla äldre bestämningar, som utförts antingen med rent vatten som lösningsmedel eller med vatten, innehållande olika neutralsalter hava visat sig obrukbara, enär lösligheten varierar både med elektrolyternas mängd och beskaffenhet. Endast löslighetsbestämningar i vatten med havsvattnets sammansättning, som *Wattenberg* utfört, kunna komma i fråga. Då havsvattnets saltinnehåll varierar endast i avseende å totalhalten men ej väsentligen i avseende å elektrolyternas inbördes proportioner, kunna dessa med vattenprov av olika salinitet utförda bestämningar generellt användas för allt havsvatten. Övriga variabler äro temperaturen och de analytiska faktorer, som bestämma CO<sub>2</sub>-jämviktstillståndet. *Wattenberg* använde även pH och titr.alk. Emellertid äro löslighetsbestämningarna av CaCO<sub>3</sub> förenade med särskilda vanskligheter, varom de i den äldre synnerligen omfattande litteraturen förekommande stora divergenserna i värdeuppgifterna värtaligt bära vittnesbörd. Förutom på bristande kännedom på en del håll av de faktorer, som bestämma lösningsjämvikten, hava dessa även till stor del varit betingade av bottenkroppsmaterialets beskaf-

<sup>1)</sup> (2, 3, 6) Nedan (Tab. 1) meddelas ett utdrag ur en ny ännu ej publicerad tabell över kolsyrans andra koncentrationskonstant K<sub>2</sub> uppgjord på grundvalen av nybestämningar (6).

fenhet, i det kalklösligheten kanske mer än andra salters ar beroende av kornstorleken. Små kristaller äro som känt lättare lösliga än större. Som verklig lösningsjämvikt kan endast definieras en sådan, som nås med en bottenkropp, där småkristallerna konsumerats av de stora. *Wattenberg* använde som löslighetsobjekt utfäld kalcit och kontrollerade lösningsjämviktens uppnående genom att utgå både från ursprungligen omättat och övermättat vatten, varvid samma resultat ernåddes. Även kan i havet förekomma aragonitutfällning. Skillnaden mellan aragonitens och kalcitens löslighet är känd, men i övrigt så ringa, att den för föreliggande behov kan negligeras. Efter de första vid Havsforskningsinstitutet i Helsingfors utförda serierna löslighetsbestämningar utfördes förnyade serier i Meereschemisches Institut i Kiel med elektrometriska pH-bestämningar, vilka väl överensstämde med de äldre. Bestämningarna kunna sålunda anses tillräckligt tillförlitliga för förevarande ändamål trots den osäkerhet som kan vållas av bottenkroppsmaterialets varierande beskaffenhet. 3) **Havsvattnets totala Ca-halt.** För oceanvatten har denna fastställts med stor noggrannhet redan år 1884 i vattenprov från den berömda Challengerexpeditionen av *Dittmar* samt senare med god överensstämmelse av *Thompson* och *Wright*. Ca-halten har befunnits vara proportionell mot kloridhalten. Medelvärdet av ovannämnda forskares bestämningar, uttryckt i gram Ca pro kg havsvatten utgör

$$\text{Ca/Cl} = 0,02156 \text{ eller } \text{Ca} = 0,0005389 \cdot \text{Cl} \text{ } \text{‰} \text{ mol/liter}$$

För inre vatten kan en sådan proportionalitet emellertid ej a priori väntas, allra minst för Östersjöbäckenet, vars vatten utgör en blandning av oceanvatten, dels med kalkrikt sötvatten från de mellaneuropeiska tillflödena, dels med kalkfattigt vatten från de nordiska urbergstillflödena. Här hava således skilda Ca-bestämningar varit av nöden. De nyaste och för föreliggande behov fullt tillförlitliga bestämningarna äro de, som utförts av *Stina Gripenberg* med vattenprov från norra Östersjön, Bottniska och Finska viken, insamlade under Havsforskningsinstitutets terminfärd juli 1935 samt av *Hanna Wittig* för södra Östersjön och dess vikar, insamlade under flere av Meereschemisches Laboratorium i Kiel anordnade färder under 1938. En enkel för hela Östersjöbäckenet giltig relation till kloridhalten förefanns icke. Däremot funno vardera, att för bestämda begränsade områden och inom resp. områdens salt-haltsgränser beroendet av kloridhalten kunde återges genom lineära relationer av formen  $\text{Ca-halt} = a + b \cdot \text{Cl-halt}$ . I tabell 3 återges de av dessa ekvationer, nämligen en del av *S. Gripenbergs*, som här använts för kalkmättningsberäkningarna. 4)

**Titrationssalkalinitet.** Bestämningar av denna storhet ha under en längre följd av år utförts i prov tagna på Havsforskningsinstitutets terminfärder. Här användas medelvärden av under åren 1932—36 utförda bestämningar, vilka jämte beskrivning av analysförfarandet finnas publicerade i Institutets färdbeskrivningar. (11, 13, 14.) Bestämningarna hava fördelats på tre grupper, Bottniska viken, Finska viken och norra Östersjön, varvid för båda sistnämnda områden ytterligare ytvärden och djupvärden grupperats skilt för sig. För envar av dessa fem grupper uppgjordes en lineär ekvation av samma form som för Ca-halten. Likadana relationer hava av *H. Wittig* uppställts för södra Östersjöns olika områden. Här anföras endast sagda 5-års periods medelekvationer för norra Östersjöbäckenets nämnda områdens ytvatten, vilka likväl begagnats för hela ytskiktet t. o. m. språngskiktet till inemot 20 m djup. Beträffande de använda enheterna är ännu att omnämna, att Havsforskningsinstitutets titr.alk.-värden, såsom denna tid brukligt, äro uttryckta i mekv/l medan kloridhalten är uttryckt i promille. Hos *H. Wittig* äro både Titr.alk. och Cl uttryckta i vikt/volym. För att kunna direkt jämföras borde de förra rätteligen omräknas till den senare formen. Då emellertid kalkyleringsmaterial ej förelåg för högre kloridhalt än 4 ‰, voro skillnaderna så små, att omräkning var onödig. 5) **pH-bestämningarna**, som användes för kalkylerna, härstamma dels från förf. egna färder till de Isländska vattenen (4), över Atlanten till Boston—New York (7) samt till Spetsbergen (8), dels från Havsforskningsinstitutets terminfärder, där även omnämnda titr.alk.-prov togos, samt från *Buch* och *Gripenbergs* under ett år utförda observationer vid Hangö. För södra Östersjön saknas tyvärr pH-material, med undantag av ett par enstaka från förf. omnämnda färder samt ett antal av *Zarins* och *Ozolins* i Riga viken utförda bestämningar, vilka dock använt äldre saltkorrektioner, som giva för låga värden. pH-materialet från omnämnda terminfärder är publicerat i färdbeskrivningarna. Hela detta material har emellertid omräknats på grund av de nya temperatur- och saltfelsesbestämningar, som utförts av *Buch* och *Nynäs*. Härav meddelas i detta sammanhang jämte motsvarande för mättningskalkylerna även nödvändiga temperatur- och kloridtal ett mindre sådant urval, som tillåter bedömning av förhållandena under olika tider av året. Sålunda användes av alla de färder, som företagits i juli, som exempel endast värdena från ett år nämligen 1935, samma färd, där även *S. Gripenbergs* Ca-material togs. För hösten föreligger endast en expedition, nämligen sept.—okt. 1936 och på våren en, april—maj 1938. Vintern är representerad endast genom nämnda Hangöundersökning. Vidare har av materialet endast medtagits det,

som härstammar från de översta skikten, enär djupet överallt var undermättat och som främsta uppgifter tagits att regionalt och vertikalt söka fastställa de ungefärliga gränserna för mättningen, samt till vilka belopp den eventuella övermättningen kunde uppgå. Frågor som undermättnings gradient mot djupet och dess samband med övriga hydrografiska faktorer mm. måste anstå till en utförligare beskrivning.

*Mättningsgradens beräkning.*

Principerna härför hava utvecklats av *Wattenberg* (17), varjämte förf. tillsammans med *S. Gripenberg* utvecklat en modifierad beräkningsform<sup>2)</sup>, som även använts vid föreliggande kalkyler. Beträffande detaljer hänvisas till originalarbetena. Först några ord om huru mättningsgraden skall definieras. Dess värde beror nämligen av huru vi fixera det normaltillstånd, vid vilket lösningsjämvikt råder, och med vilket normaltillstånd tillståndet in situ skall jämföras. Då lösningsjämvikten är en funktion av CO<sub>2</sub>-tensionen eller CO<sub>2</sub>-halten i den atmosfär ovan vattnet, varmed detta tänkes stå i jämvikt, måste en bestämd atmosfärisk halt väljas som standard. Närmast till hands ligger att välja atmosfärens medelhalt 3,1 delar på 10.000 delar luft (eller tensionen 3,1 × 10<sup>-4</sup> atmosfärer). Mättningsgraden är då antalet mekv/l CaCO<sub>3</sub>, som vattnet skall upptaga, resp. avgiva för att komma i jämvikt med nämnda atmosfäriska CO<sub>2</sub>-halt. För djupskikt, där utbyte med affären ej är möjlig och kanske principiellt allmängiltigare är, att i stället för att fixera lösningsjämviktens läge genom CO<sub>2</sub>-tensionen, göra det genom pH som variabel, då ju mättningsstillståndet hos ett vattenprov av given salthalt och temperatur även är entydigt bestämd genom denna storhet, såsnart Ca-halten och titr-alk. äro kända. Är undersökningsvattnet t. ex. övermättat i avseende å CaCO<sub>3</sub> d. v. s. är produkten av Ca- och CO<sub>3</sub>-ionernas koncentration större än löslighetsprodukten, kommer i fall vattnet omskakas med fast CaCO<sub>3</sub>, en viss mängd härav att utfalla. Därigenom rubbas hela kolsyresystemets jämviktsläge. Ca-halten och Totalkolsyrehalten i vattnet avtaga med ekvivalenta belopp, vilket kan bestämmas genom att bestämma titr.alk. före och efter omskakningen. pH inställer sig på ett nytt värde. Övermättningen (+ δ) är då definierad genom den mängd Ca, som utfallit, när lösningsjämvikt uppnåtts. Motsvarande förhållande med -δ gäller ursprunglig undermättning. De värden, som erhållas enligt denna definition, skilja sig obetydligt från förenämnda. I förevarande fall hava vi hållit oss endast till den vid pH som variabel knutna definitionen. Den

<sup>2)</sup> (4) sid. 17.

för kalkylerna använda ekvationen, som tidigare utvecklats är följande:

$$\delta \text{ mekv/l} = Ca_a + 0,5A \pm \sqrt{Ca_a^2 + 0,25A^2 - Ca_a A_a + 2C'(H_e + 2K'_2)}$$

Endast kvadratrotens negativa förtecken har för oss innebörd. Ca<sub>a</sub> = vattnets Ca-halt i mol/l. Indexbokstaven a anger, att koncentrationsuppgiften gäller det ursprungliga tillståndet in situ före över- resp. undermättnings upphävande.

A<sub>a</sub> = titrationsalkalinitet mekv/l in situ,

H<sub>e</sub> = Väteiontalet, num log -pH efter uppnådd lösningsjämvikt,

K'<sub>2</sub> = kolsyrans för den rådande temperaturen och salthalten gällande andra (koncentrations)konstant. Tabell I återger ett utdrag, ur förf. omnämnda nyberäknade K'<sub>2</sub>-värden omfattande de temperaturer och salthalter, som här förekommit.

C' = en av *Wattenberg* på grund av löslighetsbestämningar fastställd konstant, vilken är definierad genom ekvationen

$$C' = \frac{Ca_e \cdot HCO'_{3e}}{H_e} = \frac{L}{K'_2}$$

där ionbeteckningarna angiva koncentrationerna vid rådande lösningsjämvikt. H<sub>e</sub> är väteiontalet enligt *S. P. L. Sörensen*. L är kalciumkarbonatets löslighetsprodukt.

Tabell 2 innehåller ett utdrag ur *Wattenbergs* 1933 meddelade C'-tabell.

T a b e l l I.

Nyberäknade K<sub>2</sub>-värden.

$$pK_2 = - \text{Log} K_2$$

Cl % <sub>00</sub>	t°	0°	5°	10°	15°	20°
1	pK <sub>2</sub> = K <sub>2</sub> =	10,03 0,93 · 10 <sup>-10</sup>	9,98 1,05 · 10 <sup>-10</sup>	9,93 1,17 · 10 <sup>-10</sup>	9,89 1,29 · 10 <sup>-10</sup>	9,84 1,45 · 10 <sup>-10</sup>
2	pK <sub>2</sub> = K <sub>2</sub> =	9,92 1,20	9,87 1,35	9,82 1,51	9,77 1,70	9,72 1,91
3	pK <sub>2</sub> = K <sub>2</sub> =	9,83 1,48	9,78 1,66	9,73 1,86	9,68 2,09	9,63 2,34
4	pK <sub>2</sub> = K <sub>2</sub> =	9,77 1,70	9,72 1,91	9,67 2,14	9,62 2,40	9,57 2,69

Tabell II.

Log C' och C'-värden

Utdrag ur Wattenbergs tabell över  $C' = \frac{L}{K_2}$

Cl % <sub>0</sub>		t°				
		0°	5°	10°	15°	20°
1	Log C'	272	2,64	2,55	2,45	2,35
	C'	525	437	355	282	224
2	Log C'	2,81	2,73	2,64	2,54	2,44
	C'	646	537	437	347	275
3	Log C'	2,86	2,79	2,69	2,60	2,49
	C'	724	617	490	398	309
4	Log C'	2,92	2,84	2,75	2,65	2,55
	C'	832	692	562	447	355

Beräkningen av  $\delta$  för givna värden av Ca-halt, titr.alk. och pH jämte konstanter kan tyvärr ej ske genom enkel insättning i ekvationen, ty däri ingår ej värdet för det observerade pH utan det  $pH_e$ , som inställer sig, när vattnet omskalkats med fast  $CaCO_3$  till uppnådd jämvikt. Sistnämnda operation behöver likväl ej utföras, utan kan med användande av samma ekvation på förhand kalkyleras en serie korresponderande  $pH_a$ - och  $pH_e$ -värden för ett antal Ca- och A-värden. Till stor hjälp är då, ifall för sistnämnda storheter finnas relationer till kloridhalten, enär då endast denna behöver användas som variabel. För Östersjöbäckenet funno vi emellertid, att sådana relationer kunnat uppställas endast för begränsade områden, varav följer, att för varje sådant område måste uträknas dess egen tabell. En fullständig kalkyl över kalkmättningsstillståndet i Östersjöbäckenet förutsätter alltså lika många tabeller över korresponderade  $H_a$  och  $H_e$ -värden, som antalet av *S. Gripenberg* och *H. Wittig* uträknade Ca- resp. titr.alk.-ekvationer utgör.

Räkneoperationerna äro följande:

1) För ett givet havsområde, karakteriserat genom bestämda relationer för Ca och A till Cl, insättas för en bestämd temperatur t. ex. 0° och en bestämd Cl-halt t. ex. 4 ‰ i ekvationen de enligt nämnda relationer erhållna Ca- och A-värdena, jämte  $pK'_2$ - och C'-värden ur tabellerna 1 och 2 samt uträknas  $\delta$  för en räkka ekvidistanta  $H_e$ -värden. Samma uträkning göres sedan för en serie andra inom området förekommande Cl-halter t. ex. 2 ‰ och 3 ‰, vilka alla sammanföres i en tabell. Sedan uppgöres en liknande tabell för 10° och 20°. Svårigheten är att välja  $pH_e$ -serien så, att motsvarande  $pH_a$  komma

att ligga närmast intill på båda sidor om mättnings-pH, som ju är karakteriserat genom att  $pH_a = pH_e$ . 3) De mot en  $H_e$ -räkka svarande  $\delta$ -värdena subtraheras från  $A_a$ -värdet, varigenom erhålles  $A_e$ -värdet:

$$A_e - \delta = A_e$$

3) Härefter beräknas genom att anlita det av internationella kolsyrekommissionen uppgjorda  $CO_2$ -jämviktsystemet (1) de mot  $A_e$  och  $pH_e$  för samma salthalt och temperatur giltiga värdena för totalkolsyrehalten  $\Sigma CO_{2e}$ . För att underlätta denna även för andra ändamål nödiga kalkyl hade av kommissionen uppgjorts ett tabell- och interpolationsdiagramsystem, som dock omfattade endast vatten av oceanisk salthalt. Ett liknande lägre salthalter omfattande system har senare uppgjorts av förf. som dock ännu ej publicerats, varför tillsvidare måste hänvisas till nämnda kommissions ekvationer. 4) från  $\Sigma CO_{2e}$ -värdet erhålles  $\Sigma CO_{2a}$  genom att addera till  $\frac{1}{2}\delta$ :

$$\Sigma CO_{2e} + \frac{1}{2} \delta = \Sigma CO_{2a}^3)$$

5) Från  $CO_2$ -systemet beräknas det mot  $\Sigma CO_{2a}$  och  $A_a$ -värdet svarande  $pH_a$ -värdet. 6) Med den räkka  $pH_a$ -värden, som svara mot de först valda  $pH_a$ -värdena, och motsvarande  $\delta$ -värden uppgöres nu ett diagram, från vilket  $\delta$  kan grafiskt uttagas, eller uppgöres en tabell med ekvidistanta  $pH_a$ -värden. De ursprungliga  $pH_e$ -värdena behövas numera ej. Ett sådant tabellsystem över  $\delta$ -värden, där även Cl ‰ och temperaturen ingå som argument uppgjordes (Tab. 3). I denna har dock medtagits endast systemen för de områden, från vilka kalkyler föreligga, nämligen för norra Östersjöns och Finska vikens ytskikt samt Bottniska viken. De inskränka sig även till de pH-värden, som verkligen förekommit. Cl-halter under 2 ‰ hava ej beaktats, enär vattnet då alltid varit undermättat. Beträffande temperaturen är en del av tabellerna ofullständig. Men då temperaturkoefficienterna differera endast obetydligt, kan samma koefficient användas för alla områden. I övrigt är skillnaden mellan de olika systemen ganska ringa, så att man för en orienteringskalkyl kunde komma till rätta med ett enda system. Tabellen innehåller även de för resp. vattenområden gällande relationerna mellan Ca-halt och titr.alk. till Cl ‰. För att belysa förhållandena grafiskt har dessutom för Bornholmsbäckenets djupvatten uppgjorts ett interpolationsdiagram över  $\delta$ -värdenas förlopp med pH för tre temperaturer. Här äro de för dessa temperaturer giltiga värdena för  $\delta = 0$ , d. v. s. de pH, vid vilka mättnings-räder (mättnings-pH) förenade med linjer, vilka möjliggöra att direkt uttaga detta

<sup>3)</sup> Kolsyran är angiven i mol/l,  $\delta$  i ekv/l.

Tabell III.

Kalkmätning mekv/l för ytvattnet i Norra Östersjön, Bottniska viken och Finska viken, vid olika temperaturer jämte Cl-relationer för Ca-halten och titrationsalkaliniteten.

pH <sub>a</sub>	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4
Cl <sup>o</sup> / <sub>oo</sub>										
I. Norra Östersjön.										
Ca mmol/l = 0,2065 + 0,599 · Cl, A mekv/l = 0,360 + 0,313 · Cl.										
Temperatur = 0 Mättnings-pH (pH <sub>a</sub> = pH <sub>e</sub> ) för Cl = 2 ‰ och 3 ‰ > 8,4.										
4	—	—0,16	—0,14	—0,11	—0,08	—0,06	—0,04	—0,01	± 0,02	—
2	—	—0,20	—0,17	—0,14	—0,10	—0,08	—0,06	—0,04	—0,02	+ 0,01
3	—	—0,19	—0,16	—0,13	—0,11	—0,09	—0,07	—0,04	—0,01	+ 0,04
4	—	—0,19	—0,16	—0,13	—0,10	—0,08	—0,05	—0,02	± 0,00	+ 0,03
Temperatur = 20°										
2	—	—0,17	—0,14	—0,11	—0,08	—0,06	—0,04	—0,02	± 0,00	+ 0,02
3	—	—0,15	—0,12	—0,09	—0,06	—0,04	—0,02	+ 0,01	+ 0,03	+ 0,05
4	—	—0,14	—0,10	—0,07	—0,04	—0,01	+ 0,01	+ 0,03	+ 0,06	+ 0,08
Temperatur = 25°										
2	—	—0,13	—0,10	—0,08	—0,06	—0,04	—0,02	± 0,00	+ 0,02	+ 0,04
3	—	—0,12	—0,09	—0,06	—0,04	—0,02	± 0,00	+ 0,02	+ 0,05	+ 0,07
4	—	—0,11	—0,08	—0,05	—0,03	± 0,00	+ 0,02	+ 0,05	+ 0,08	+ 0,11
II. Finska viken.										
Ca mmol/l = 0,2065 + 0,599 · Cl A mekv/l = 0,49 + 0,282 · Cl.										
Temperatur = 0° mättnings pH (pH <sub>a</sub> = pH <sub>e</sub> ) för Cl = 2 ‰ > 8,4										
3	—	—0,19	—0,16	—0,13	—0,10	—0,08	—0,06	—0,04	—0,02	± 0,00
4	—	—0,19	—0,16	—0,13	—0,10	—0,08	—0,05	—0,03	± 0,00	+ 0,03
Temperatur = 10° Mättnings-pH för Cl = 2 ‰ > 8,4										
3	—	—0,16	—0,14	—0,11	—0,09	—0,06	—0,04	—0,02	+ 0,01	+ 0,03
4	—	—0,15	—0,13	—0,10	—0,08	—0,05	—0,02	± 0,00	+ 0,03	+ 0,06
Temperatur = 20°										
2	—	—0,14	—0,12	—0,10	—0,08	—0,06	—0,04	—0,02	± 0,00	+ 0,02
3	—	—0,12	—0,09	—0,06	—0,04	—0,02	+ 0,01	+ 0,03	+ 0,05	+ 0,08
4	—	—0,11	—0,08	—0,05	—0,02	+ 0,01	+ 0,04	+ 0,07	+ 0,11	+ 0,15
III. Bottniska viken.										
Ca mmol/l = 0,0472 + 0,649 · Cl, A mekv/l = 0,16 + 0,358 · Cl.										
Temperatur = 0°. Mättnings-pH för Cl = 2 ‰ och 3 ‰ > 8,4										
Temperatur = 10°. Mättnings-pH för Cl = 2 ‰ > 8,4										
3	—	—0,19	—0,16	—0,13	—0,11	—0,09	—0,07	—0,05	—0,03	—0,01
Temperatur = 20°, Mättnings-pH för Cl = 2 ‰ > 8,4										
3	—	—0,14	—0,11	—0,09	—0,06	—0,04	—0,02	± 0,00	+ 0,02	+ 0,06

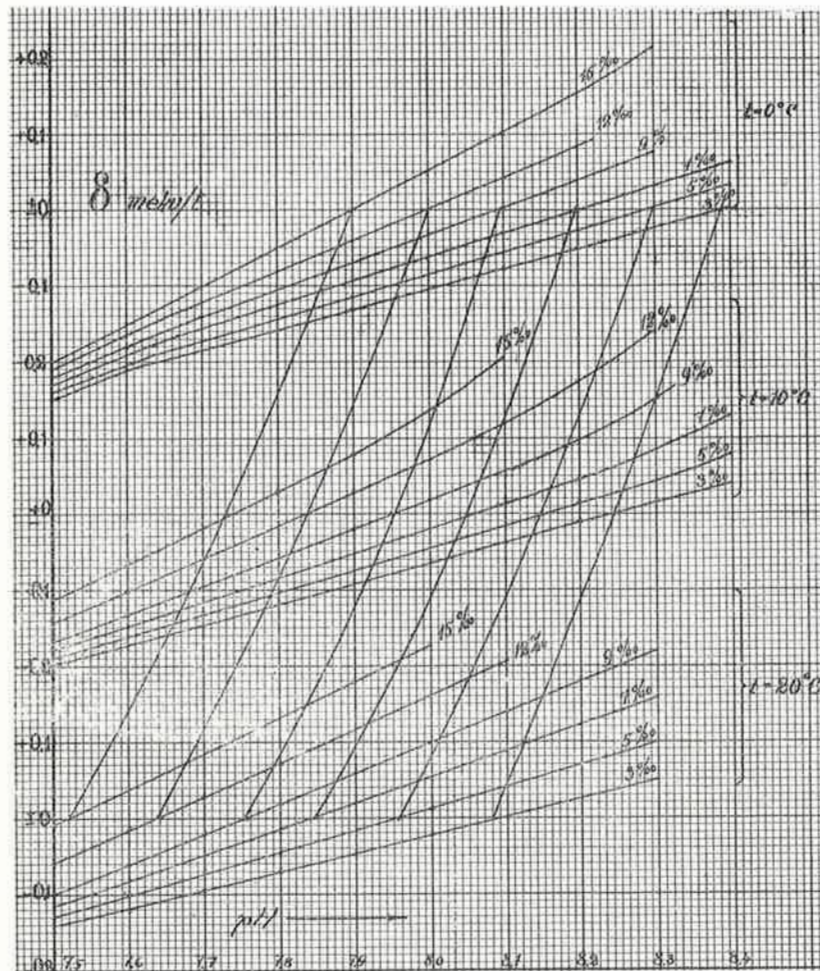


Fig. 1.

mättnings-pH för varje temperatur (fig. 1). För de kalkyler, vilka till jämförelse gjorts med oceaniskt vatten, har anlitas en tidigare meddelad tabell<sup>4)</sup>, sedan konstaterats, att förf. nyberäknade K<sub>2</sub>-värden och Wattenbergs förnyade bestämningar av löslighetsprodukten endast i ringa grad skulle förändrat denna.

Tabellerna och diagrammet belysa överskådligt de olika variabelernas inverkan på  $\delta$ . Funktionerna hava tidigare ingående belysts av Wattenberg, men huvudsakligast för oceaniskt vatten. I detta sammanhang skola närmast och endast

<sup>4)</sup> (7) sid. 18.



T a b e l l V.

Sta- tion	djup	t°	Cl % <sub>00</sub>	pH	δ mekv/l	Sta- tion	djup	t°	Cl % <sub>00</sub>	pH	δ mekv/l
Bottniska viken 20—25 juli 1935											
F1	0	16,69	0,93	7,68	— 0,13	F49	0	13,69	2,60	8,41	+ 0,04
							10	13,98	2,59	8,39	+ 0,03
							20	6,48	2,80	8,08	— 0,06
F3	0	16,28	1,70	8,25	— 0,03		0	16,32	3,22	8,27	+ 0,04
	7 ½	16,28	1,68	8,17	— 0,04	F56	10	15,61	3,23	8,31	+ 0,04
	10	9,96	1,68	7,95	— 0,10		20	9,71	3,39	8,10	— 0,03
F8	0	14,19	1,74	8,25	— 0,02		0	14,58	3,19	8,30	+ 0,04
	7 ½	13,68	1,74	8,24	— 0,05	F61	10	13,19	3,22	8,26	+ 0,03
	10	8,37	1,71	8,02	— 0,10		20	7,88	3,47	8,15	— 0,03
Östersjön 15—18 juli 1935											
F13	0	15,93	1,80	8,21	— 0,02		0	16,30	3,21	8,28	+ 0,04
	12 ½	9,64	1,76	8,11	— 0,06	F69	10	13,87	3,31	8,29	+ 0,04
	15	7,56	1,76	7,85	— 0,14		20	8,96	3,25	8,10	— 0,04
F15	0	17,19	1,89	8,09	— 0,03		0	16,05	3,28	8,30	+ 0,04
							10	13,14	3,39	8,30	+ 0,03
F23	0	16,08	2,79	8,29	+ 0,02		10	12,64	3,39	8,21	+ 0,01
	10	12,31	2,75	8,20	— 0,02	F73	15	8,56	3,56	8,17	— 0,02
	15	8,29	2,74	8,12	— 0,03		20	6,24	3,62	8,05	— 0,05
	20	5,11	2,84	7,94	— 0,11		30	6,24	3,62	8,05	— 0,05
F26	0	15,53	2,96	8,24	+ 0,005		0	17,86	3,38	8,32	+ 0,06
	10	14,58	2,96	8,23	± 0,00	F78	10	15,28	3,64	8,34	+ 0,05
	20	11,41	2,95	8,14	— 0,04		20	9,58	3,74	8,25	+ 0,01
	30	8,53	2,98	8,07	— 0,07		30	6,94	3,77	8,11	— 0,04
F30	0	16,44	2,98	8,19	± 0,00		0	17,82	3,42	8,26	+ 0,04
	10	12,21	2,98	8,29	± 0,00	F79	10	14,60	3,40	8,32	+ 0,05
	20	7,06	2,98	8,22	— 0,04		20	8,60	3,45	8,26	± 0,00
							30	6,25	3,62	8,12	— 0,04
F33	0	15,98	2,69	8,16	— 0,02		0	16,43	3,47	8,31	+ 0,045
	20	8,78	2,94	8,14	— 0,05		10	14,99	3,48	8,31	+ 0,04
	30	5,70	2,96	8,03	— 0,09	F80	20	8,97	3,58	8,26	+ 0,005
Finska viken 6—12 juli 1935											
F36	0	18,95	0,99	7,55	— 0,16		30	6,06	3,70	8,16	— 0,04
F38	0	11,79	1,77	7,91	— 0,10		0	16,75	3,75	8,31	+ 0,05
F40	0	14,79	1,23	7,91	— 0,08		10	15,20	3,72	8,32	+ 0,04
	10	11,38	1,89	7,77	— 0,13	F81	20	10,29	3,82	8,25	+ 0,01
							30	5,55	3,80	8,17	— 0,025
F41	0	14,53	0,98	8,18	— 0,04		40	3,46	3,90	8,09	— 0,05
	10	14,38	0,98	8,18	— 0,04	Bottniska viken 10—19 okt. 1936.					
	20	2,21	0,98	7,60	— 0,20	F1	0	3,93	1,50	7,84	— 0,15
						F8	0	5,37	1,74	7,90	— 0,13
	0	13,93	2,54	8,35	+ 0,025	F12	0	7,34	1,66	7,91	— 0,13
	10	13,87	2,52	8,35	+ 0,025	F16	0	5,59	2,18	8,03	— 0,10
	20	6,18	2,66	8,12	— 0,05	F23	0	6,03	2,58	8,12	— 0,09
	30	1,74	2,93	7,75	— 0,14	F26	0	5,70	2,88	8,04	— 0,08
						F30	0	6,37	2,88	8,03	— 0,08

Sta- tion	djup	t°	Cl % <sub>00</sub>	pH	δ mekv/l	Sta- tion	djup	t°	Cl % <sub>00</sub>	pH	δ mekv/l
Finska viken 29 sept.—10 okt. 1936.											
F38	0	11,64	1,76	7,91	— 0,10	F56	0	2,11	3,54	8,11	— 0,05
F40	0	11,99	1,20	8,03	— 0,05		20	2,05	3,56	8,22	— 0,02
F42	0	12,74	2,55	7,90	— 0,08		40	1,89	3,60	7,92	— 0,09
F49	0	13,30	2,71	7,76	— 0,11		0	2,27	3,64	8,21	— 0,02
F56	0	11,11	3,06	7,95	— 0,08	F59A	40	2,12	3,65	8,21	— 0,02
F62	0	4,15	3,95	7,78	— 0,12		50	2,15	3,65	7,90	— 0,10
Östersjön 7—9 okt. 1936.											
F69	0	8,28	2,99	7,99	— 0,07		0	2,23	3,62	8,10	— 0,05
F72A	0	8,88	3,42	7,97	— 0,07	F61	20	2,21	3,62	8,22	— 0,02
F75	0	8,64	3,47	7,97	— 0,07		40	2,15	3,67	7,86	— 0,11
F79	0	8,36	3,64	7,94	— 0,07	Östersjön 26—29 april 1938.					
Bottniska viken 4—10 maj 1938.											
F12	0	0,06	1,83	7,95	— 0,14		0	3,30	3,04	8,33	± 0,00
							10	3,16	3,06	8,27	— 0,02
							30	2,25	3,17	8,13	— 0,06
F16	15	3,17	2,33	8,08	— 0,10		50	2,05	3,31	7,96	— 0,11
	23	3,10	2,45	8,07	— 0,10		0	3,95	3,18	8,25	— 0,02
						F68	30	2,80	3,21	8,15	— 0,05
							70	2,71	3,41	8,14	— 0,05
F23	0	2,45	2,91	8,13	— 0,08		0	3,81	3,64	8,25	— 0,02
	40	2,20	2,92	8,14	— 0,08	F69	30	2,90	3,70	8,26	— 0,02
	70	1,49	2,99	8,03	— 0,10		40	2,60	3,77	8,15	— 0,05
F33	0	3,06	2,85	8,03	— 0,10		0	4,98	3,38	8,31	± 0,00
	20	2,75	2,91	8,03	— 0,10	F71	20	3,11	3,50	8,28	— 0,015
	40	2,57	3,13	7,96	— 0,11		30	3,08	3,75	8,16	— 0,05
Finska viken 21—26 april 1938.											
F38A	0	1,77	2,40	8,00	— 0,09		50	2,82	3,83	7,86	— 0,11
	10	0,93	2,60	7,79	— 0,13	F78	0	4,17	3,93	8,25	— 0,01
							20	3,46	3,93	8,24	— 0,01
F41	0	0,96	2,86	8,13	— 0,06		40	3,35	3,94	8,09	— 0,05
	10	0,92	2,87	8,13	— 0,06		60	3,20	4,13	7,68	— 0,06
	30	0,35	3,03	7,78	— 0,14	F81	0	4,17	3,93	8,25	— 0,01
F49	0	1,12	3,24	8,11	— 0,05		20	3,46	3,93	8,24	— 0,01
	30	1,13	3,24	8,11	— 0,05		40	3,35	3,94	8,09	— 0,05
	40	1,12	3,24	7,92	— 0,10		60	3,20	4,13	7,68	— 0,06

T a b e l l V I.

Kalkmätningen i ytskiktet i juli under olika år på St. F 81, beräknad med användning av medelekvation för titr.alk.-Cl %<sub>00</sub> men aktuella värden för pH.

År	t°	Cl %	pH	δ
1927	19,66	3,88	8,22	+ 0,06
1928	12,82	3,76	8,18	+ 0,01
1929	9,55	3,86	8,10	— 0,03
1930	16,88	3,82	8,35	+ 0,06
1931	11,82	3,57	8,38—9	+ 0,05
1932	18,10	3,75	8,30	+ 0,06
1933	16,10	3,67	8,36	+ 0,06
1934	14,39	3,79	8,27	+ 0,04
1935	16,75	3,75	8,31	+ 0,05

Medel: 8,27 + 0,04

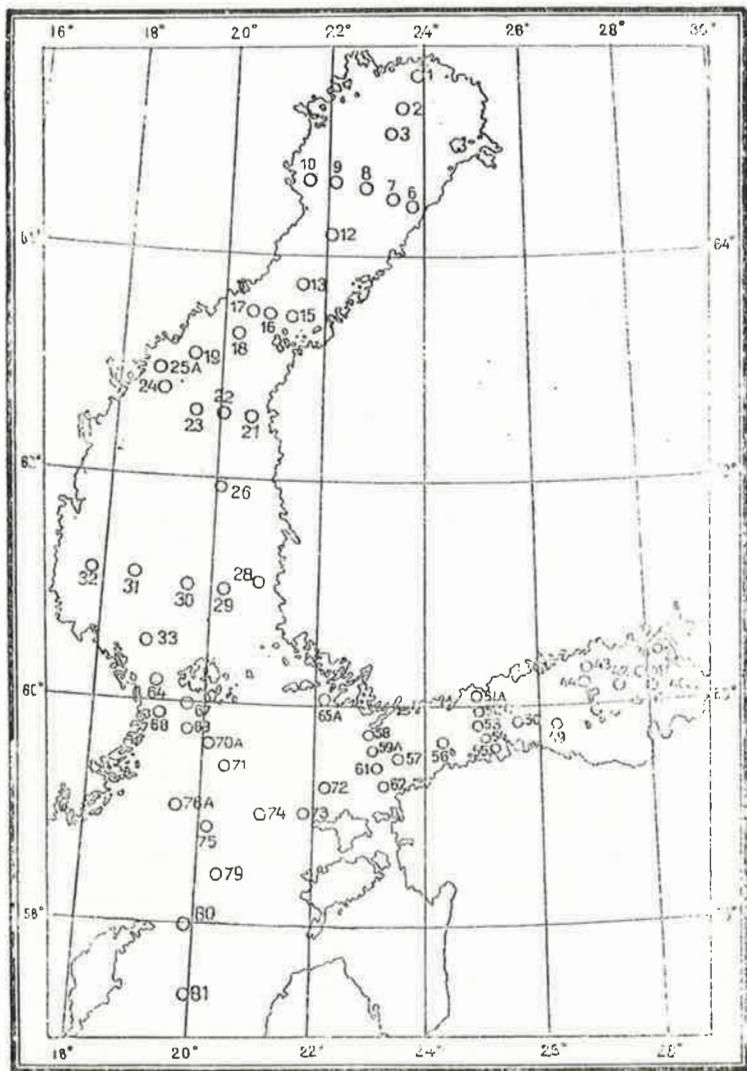


Fig. 2.

Tabell VII.

Kalkmätningen i ytvattnet vid Hangö dec. 1934—jan. 1936.

Dat.	t°	Cl ‰	pH	δ mekv/l
1934 XII 18	3,5	3,28	8,06	— 0,07
1935 I 10	— 0,3	3,28	8,085	— 0,07
II 14	— 0,2	3,36	8,07	— 0,08

Dat.	t°	Cl ‰	pH	δ mekv/l
III 21	— 0,1	3,36	8,12	— 0,07
IV 11	1,5	3,29	8,30	— 0,01
IV 29	2,2	3,26	8,29	— 0,01
V 31	5,9	3,20	8,25	+ 0,01
VI 19	10,7	3,22	8,26	+ 0,01
VII 27	12,0	3,18	8,14	— 0,01
VIII 23	15,4	2,94	8,29	+ 0,04
IX 22	4,2	3,81	< 8,07	—
XI 14	6,4	3,35	8,07	— 0,06
1936 I 10	0,7	2,95	8,09	— 0,07

Ur tabellerna 5, 6 och 7 samt kartskizzerna kunna vi utläsa följande allmänna förhållanden betr. kalkmätningen i de olika områdena och under olika årstider. I norra Östersjön råder sommartid i juli överallt i ytskiktet en svag övermättningsom i genomsnitt 0,04 mekv/l, vilken sålunda är betydligt ringare än i Nordatlantens vatten. Övermättningsom upphör mot djupet i sprängskiktet. Den följer främst åt pH-förloppet med en ringare inverkan av temperaturen. På endast tvenne punkter

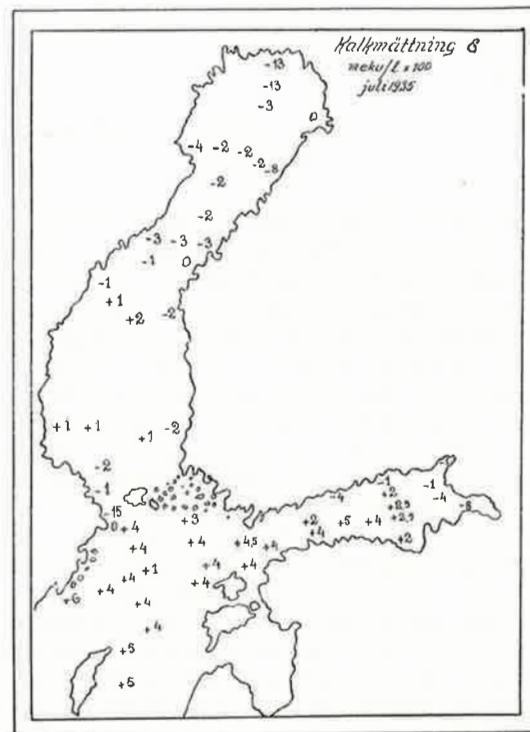


Fig. 3.



Fig. 4.

uppvisade 20-meters djupet ännu + 0,01 mekv/l. I Finska viken äro de innersta saltfattigaste punkterna undermättade. Mättningsgränsen går öster om Hogland. Väster därom råder övermättning, som tilltar utåt mot det i norra Östersjön rådande genomsnittsvärdet. Även här är det främst pH, som bestämmer tillståndet, ty nämnda innersta punkter uppvisa betydligt surare pH-värden än de yttre, men även den låga salthalten har sin andel. I Bottniska viken är hela Bottenviksområdet undermättat. Detta är fallet året runt. Större delen av Bottenhavet är ungefär mättad eller högst obetydligt övermättad. Här är det i synnerhet salthaltens inverkan men även pH, som gör sig gällande. T. ex. den höga undermättningen i ytvattnet vid F1 är betingad av vardera faktorn, medan den vid F8, Om med pH = 8,25, rådande undermättningen, ehuru vid samma pH i Östersjön råder övermättning, beror på den låga salthalten. Övermättning kan överhuvud endast inträda, ifall alla tre faktorer, Cl, t och pH äro tillräckligt höga.

Den inträdande hösten förändrar förhållandena på ett genomgripande sätt. Övermättningen avtar ej endast på grund av temperaturfallet utan fastmer på grund av konvektionen, som

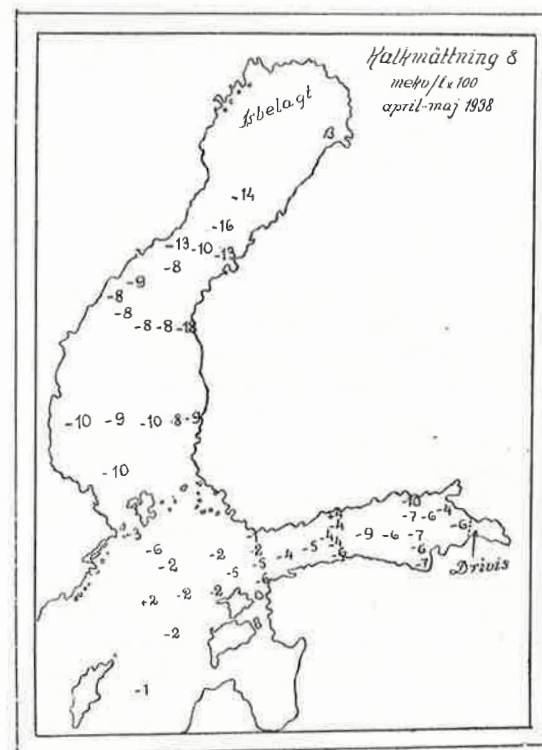


Fig. 5.

försakar, att vatten från djupare skikt med surare pH tränges upp till ytan. Vattnet, som under sommaren förutom att hava varit övermättat även varit starkt kolsyreabsorberande ur atmosfären, blir till hösten undermättat och CO<sub>2</sub>-avgivande.<sup>5)</sup> Hela norra Östersjöbäckenet jämte dess vikar äro sålunda nu undermättade i avseende å CaCO<sub>3</sub>, starkast i de inre saltfattigaste områdena.

Huru förhållandena gestalta sig om vintern, kunna vi trots bristfälligt material, lätt sluta oss till. De året runt företagna CO<sub>2</sub>-undersökningarna vid Hangö visa nämligen, att förutom temperaturen, som ju vintertid är ganska konstant nära fryspunkten — en eller ett par graders fluktuationer ha för vår fråga ingen betydelse — även pH är ganska stabilt, vilket f. ö. just är betingat av den stabila temperaturen. Då hinner nämligen CO<sub>2</sub>-systemet ställa sig i jämvikt med atmosfären, vilket har skett i januari. Denna jämvikt fortbestår hela vintern

<sup>5)</sup> Jfr t. ex. Buch & Gripenbergs Hangöundersökning sid. 14.

igenom. Den betingar för pH inställning på ett sådant surt värde, som motsvarar en betydande undermättningsgrad. Ehuru andra belägg än vid Hangö saknas, kunna vi vara vissa om, att åtminstone hela norra Östersjöbäckenet, även ytskiktet, är betydligt undermättat, starkare ju lägre salthalten är.

Vårens inträde ger sig åter till känna i vattnet genom förändring av nämnda tre variabler och därmed av mätningsförhållandena, och åter är det inverkan av pH, som är den mest påfallande. Omedelbart efter isens försvinnande spirar fytoplanktonvegetationen upp och tilldelar vattnet som följd av CO<sub>2</sub>-assimilationen starkt alkalisk reaktion. Exponenter för ett sådant läge äro Finska vikens yttre stationer och norra Östersjön vid tiden för april—maj expeditionen, medan i Finska vikens och Bottniska vikens inre delar då ännu mer eller mindre vintertillstånd är härskande. Vinterns starka undermättningsgrad begynner avtaga. Till följd av den ännu låga temperaturen uppnås mättningsstillstånd likväl endast här och var på Östersjön och verklig övermättningsgrad inträder först under högsommaren vid tiden för temperaturmaximum. I viss mån bidrar även som fördröjande faktor för mättningsstillståndets näende den av vårfloden betingade sänkningen av salthalten i ytskiktet.

Totalintrycket av siffrorna är, att i norra Östersjöbäckenet enbart fysikaliska faktorer, som bestämma det hydrografiska läget, ej skulle förmå framkalla övermättningsstillstånd ens under den varmaste tiden, utan som avgörande moment tillkommer den nämnda biologiska faktorn CO<sub>2</sub>-konsumtion i ytskiktet från växtplanktonets sida.

Beträffande mellersta och södra Östersjön äro vi i avsaknad av pH-material i tillfälle att endast bedöma förhållandena kvalitativt. Sommartid är övermättningsstillstånd klarligen även rådande här. Övermättningsgraden tilltar med all sannolikhet med den stigande salthalten mot Östersjömyrningen, tills den når samma värde som i Nordsjön, 0,4 mekv/l. Framhållas må, att för oceaniskt vatten de rena fysikaliska faktorerna äro mera avgörande än de biologiska. Vi kunna därför vänta oss, att övermättningsgraden närmare Östersjömyrningen skall sträcka sig till större djup även nedanför zonen för den tätaste planktonvegetationen. Stöd för detta antagande finna vi ur diagrammet för Bornholmsbäckenet, som visar, att mättnings-pH vid 10° för Cl = 5 ‰ ligger mellan 8,1 och 8,2, för 7 ‰ något över 8,0, för 9 ‰ mellan 7,9 och 8,0 samt för 12 resp. 15 ‰ vid omkr. 7,8 resp. 7,7. De två sista saliniteterna uppvisa t. o. m. vid 0° så sura mättnings-pH-värden som 8,0 resp. 7,9, vadan vi kunna sluta oss till, att i de danska sunden kalkövermättningsgrad sannolikt är rådande även vintertid. Av särskilt intresse vore förhållandena vid de kalkförande flodernas mynningar. Tyvärr finnes härtill ej material. Ur *Zarins'* och *Ozolins'* bestämningar

av Ca-halt och pH i Riga viken kunna inga säkra slutsatser dragas. Deras Ca-bestämningar uppvisa i förhållande till kloridhalten 1,6 mg/kg högre värden än *Gripenberg* och *Wittig*. pH-värdena äro något för låga. De ännu i slutet av oktober mellan 9° och 11° liggande temperaturtalen i förening med pH-värden, troligen något över 8,2 närmast intill kusten, tala för att kalkmättningsgrad eller kanske t. o. m. litet övermättningsgrad är rådande även långt in på hösten.

#### *Sedimentation och kalkupplösning.*

Vi hava funnit, att Östersjöbäckenets ytskikt med undantag av dess innersta delar sommartid äro övermättade i avseende på CaCO<sub>3</sub>, varemot detta, med undantag möjligen för de sydligare regionerna, ej är fallet om vintern. Frågan om huruvida i detta övermättade ytskikt en kemisk utfällning av CaCO<sub>3</sub> äger rum, torde utan vidare kunna besvaras nekande. Kalciumkarbonatet har en stor benägenhet att hållas i detta metastabila tillstånd. Övermättningsgraden i oceanerna är såsom *Wattenberg* visat permanent. Utfällning sker endast i närvaro av kristallisationskärnor. Då de nordiska urbergstillflödena ej medföra nämnvärda mängder fasta CaCO<sub>3</sub>-partiklar kan alltså ej heller utfällning äga rum vid deras mynningar, i synnerhet som havsvattnet närmast intill är undermättat. Kalktillflödena S. om Finska viken samt vid södra Östersjön medföra visst fasta mer eller mindre kolloidala kalkpartiklar, vilka koagulera vid blandning med saltvatten, det mesta i omedelbar närhet av flodmynningarna.

Största delen av Östersjöbäckenets vatten är permanent undermättat och såsom sådant kalkupplösande. De talrika fynden av sönderfräta kalkskal i botten tyda på, att kalkutlösning äger rum. Otvivelaktigt är dock denna minimal och har, såsom *S. Gripenberg* konstaterar i samband med sina Ca-undersökningar, ej kunnat påvisas på samma sätt som av *Wattenberg* i vissa regioner av de stora oceandjupen, där vattnets titrationsalkalinitet tilltog starkt närmast botten på grund av, att bottenströmmen permanent utlöste CaCO<sub>3</sub> från botten sedimentet. För att detta skall bli analytiskt skönjbart bör dock det undermättade vattnet stryka utmed den CaCO<sub>3</sub>-haltiga botten på en mycket lång sträcka, sannolikt så lång, som ej alls förefinnes i Östersjöbäckenet. *H. Wittig* förklarar, att den i Eckernförder Bucht funna i förhållande till titrationsalkaliniteten onormalt höga Ca-halten i vattnet beror på utlösning av CaCO<sub>3</sub> ur sedimentet, vilken process i detta område gynnas särskilt på grund av att vattnet där sällan förnyas. I bottenvattnet bildas H<sub>2</sub>S, som oxideras till H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Men även på andra ställen, där sådana omständigheter ej tillkomma,

betinga bottenvattnens sura pH-värden som nämnts kalkutlösning. Kalkundermättningen antar nämligen i Östersjöbäckens bottenkikt betydligt större belopp än i oceandjupen, såsom framgår vid jämförelse av pH-värdena med dem, som funnos av den Tyska Atlantexpeditionen 1925—27. (17) På denna expedition bestämdes pH i det vatten, som medföljde bottenprovtagningen. Detta pH var endast undantagsvis lägre än 7,7. Det suraste provet var 7,52<sup>6)</sup>, medan Östersjöbäcknet på sina ställen uppvisar pH-värden surare än 7,0. Kommer härtill Östersjövattnets låga salthalt, som i förhållande till den höga ytterligare förskjuter mättningsgränsen mot det alkaliska, d. v. s. ökar undermättningen, finna vi, att Östersjöns bottenvatten har betydligt starkare förmåga att upplösa kalk än oceanerna.

#### Deutsches Referat.

Vorliegende Arbeit gibt eine Übersicht der Kalksättigungsverhältnisse in den Gewässern des Ostseebassins, im Vergleich mit den Verhältnissen im Nordatlantischen Ozean. Die Berechnungen geschahen an Hand der Löslichkeitsbestimmungen von  $\text{CaCO}_3$  im Meerwasser von *H. Wattenberg*, Bestimmungen des Kohlensäuregleichgewichtssystems im Meerwasser von *Buch, Harvey, Wattenberg* und *Gripenberg* nebst Neubestimmungen von *Buch*. Das zu den Berechnungen nötige analytische Material, nämlich Ca-Gehalt, Titrationsalkalinität, pH nebst den üblichen ozeanographischen Faktoren Temperatur und Salzgehalt war folgendermassen zusammengebracht. 1) Ca-Gehalt des Ozeans: die von *Dittmar* sowie *Thompson* und *Wright* gefundene Beziehung  $\text{Ca} = 0,02156 \cdot \text{Cl } \text{‰}$  g/Kg, des Ostseebeckens die von *Stina Gripenberg* sowie *Hanna Wittig* für verschiedene Gebiete des Ostseebeckens gefunden linearen Beziehungen zum Chloridgehalte (Vgl. Tab. 3). 2) Titrationsalkalinität: für Ozeanwasser die Beziehung  $A = 0,123 \cdot \text{Cl } \text{‰}$ , für die verschiedenen Ostseegebiete teils die von *Hanna Wittig* gefundenen linearen Beziehungen zum Chloridgehalte, teils vom Verf. aus 5-jährigem Material der Terminfahrten des Instituts für Meeresforschung in Helsingfors berechneten Beziehungen gleicher Art. Erstere gelten hauptsächlich den Gebieten der südlichen Ostsee, letztere der nördlichen Ostsee und dem Bottnischen sowie Finnischen Meerbusen. Die pH- Cl- und Temperaturbeobachtungen entstammen teils den ozeanographisch-chemischen Forschungsreisen des Verf. im nördlichen Atl. Ozean (4, 7, 8) teils den genannten Terminfahrten. Zur Berechnung diente eine früher entwickelte (4) S. 6 angeführte Gleichung. Die Kalksättigung

<sup>6)</sup> (17) s. 118.

$\delta$ , giebt an um wieviele mÄqu/l das Wasser unter gegebenen Bedingungen des Ca-Gehaltes, Titr.alk., pH, Cl  $\text{‰}$  und Temp. übersättigt bzw. untersättigt ist, welches z. B. bei Untersättigung besagt wieviel  $\text{CaCO}_3$  die Wasserprobe bei Schüttelung mit festem  $\text{CaCO}_3$  bis zur erreichten Sättigung aufzunehmen vermag. Bei der Aufnahme (bzw. Abgabe) wird das ganze Kohlensäuregleichgewicht gestört und pH stellt sich auf einen neuen Wert  $\text{pH}_e$  ein. Da die Gleichung nicht den analytisch ermittelten Anfangswert  $\text{pH}_a$  sondern genannten  $\text{pH}_e$ -Wert enthält, muss ein Tabellensystem korrespondierender  $\text{pH}_a$ - und  $\text{pH}_e$ -Werte mit den Variablen Cl, t, pH berechnet werden. Das Berechnungsverfahren wird beschrieben. Tab. 3 S. 9 enthält entsprechende Systeme für drei Gebiete des Ostseebeckens nämlich nördliche Ostsee, Finnischer und Bottnischer Meerbusen, die vorwiegend Gegenstand der Berechnungen waren, und denen der Sättigungszustand  $\delta$  in mÄqu/l bei den beobachteten pH, t, Cl direkt entnommen werden kann. Da der Temperaturkoeffizient wenig schwankt, wurde die Temperatur weniger ausführlich behandelt. Das Tabellensystem gilt nur für die Oberflächenschicht bis etwa 20 m. Um die Abhängigkeit von  $\delta$  mit genannten Variablen auch graphisch zu erläutern wurde ein für die Verhältnisse im Tiefenwasser des Bornholmsbeckens gültiges Diagramm gezeichnet. (Abb. 1).

Berechnungsergebnisse. S. 11 sind einige Mittelwerte der Übersättigung im Nordatlantischen Ozean zwischen England und Boston bzw. New-York angegeben, in Tab. 4 entsprechende Resultate von einer Reise bis zur Eisgrenze nördl. von Island im Oberflächenwasser, in Tab. 5 von den Terminfahrten Juli 1935, Sept.—Okt. 1936 und April—Mai 1938 aus der obersten Schicht inkl. Sprungschicht. Die Lage der Stationen geht aus der Abb. 2 hervor. Die regionale Verteilung der Sättigungsverhältnisse aus den Abb. 3—5. Die Zahlen geben  $100 \times \delta$  an. Tab. 6 enthält  $\delta$ -Werte von 9 Jahren im Juli im Oberflächenwasser der Station F81 und Tab. 7  $\delta$ -Berechnungen mit dem vom Verf. gemeinschaftlich mit *S. Gripenberg* im Verlaufe eines Jahres erbrachten Material bei Hangö.

Die Berechnungen ergaben, dass eine schwache Übersättigung nur in Sommer in der Oberflächenschicht bis zur Sprungschicht in der Ostsee, dem grösseren Teile des Finnischen Meerbusens und der Bottensee vorhanden ist. Im Herbst tritt mit Ausnahme vielleicht der südl. Ostsee Untersättigung ein, welche bis zum nächsten Sommer andauert.

Die Veränderung im Herbst wird nicht nur von der Temperaturabnahme sondern hauptsächlich von der Konvektion bedingt. Temperaturfall alleinig ohne Änderung der Zusammensetzung des Wassers im übrigen hat einen sehr geringen Einfluss, denn kompensierend wirkt dann die Steigerung von pH um 0,010

bis 0,011 Einheiten pro Grad. Als Beispiel dieses Falles kann die geringe Sättigungsänderung vom Küstengebiet Norwegens gegen Norden angeführt werden. (Tab. 4). Übersättigung kann nur bei genügend hohen  $t$ -,  $Cl$ - und  $pH$ -Werten eintreten. Die chemisch physikalischen Faktoren alleinig sind im Ostseebecken nicht genügend die Sommerübersättigung hervorzurufen. Es kommt hier als entscheidender Faktor die Phytoplanktonwucherung hinzu, welche dem Wasser die genügend hohe alkalische Reaktion erteilt. Chemische Ausfällung zufolge der Übersättigung ist undenkbar zufolge Mangels an Kristallisationskernen, dagegen wirkt das saure Bodenwasser auflösend auf  $CaCO_3$ -Sedimente, wenglich, wie *S. Gripenberg* bemerkt, diese nicht im Wasser analytisch nachgewiesen werden konnte. Es wird gezeigt, dass trotzdem die auflösende Fähigkeit des Bodenwassers der Ostsee grösser ist als die der bisher untersuchten Tiefenwasser der Ozeane.

#### Litteraturförteckning.

1. *Buch, K., Harvey, H. W., Wattenberg, H., Gripenberg, S.* 1932. Über das Kohlensäuresystem im Meerwasser etc. Conseil perm. intern. p. l'exploration de la mer. Rapp. et. proc. verb. LXXIX.
2. *Buch, K.*, 1933. On Boric acid in the sea and its influence on the carbonic acid equilibrium. Conseil perm. intern. p. l'explor. de la mer. Journ. du conseil VII N:o 3.
3. — 1933. Der Borsäuregehalt des Meerwassers und seine Bedeutung bei der Berechnung des Kohlensäuresystems im Meerwasser. Conseil perm. intern. p. l'explor. de la mer. Rapp. et proc. verbaux LXXXV.
4. — 1934. Beobachtungen über chemische Faktoren in der Nordsee, zwischen Nordsee und Island sowie auf dem Schelfgebiete nördlich von Island. Conseil perm. intern. p. l'explor. de la mer. Rapp. et proc. verb. LXXXIX. III, 3 S. 13—31.
5. *Buch, K., och Gripenberg, S.* 1938. Jahreszeitlicher Verlauf der chemischen und biologischen Faktoren im Meerwasser bei Hangö im Jahre 1935. Havsforskningsinstitutets skrift N:o 118, Helsingfors, Finland.
6. *Buch, K.* 1938. New determination of the second dissociation constant of carbonic acid in the sea water. Acta Academiae Aboensis, Math. et phys. XI. 5.
7. — 1939. Beobachtungen über das Kohlensäuregleichgewicht und über den Kohlensäureaustausch zwischen Atmosphäre und Meer im Nordatlantischen Ozean. Acta Academiae Aboensis, Math. et phys. XI, 9.
8. — 1939. Kohlensäure in Atmosphäre und Meer an der Grenze zum Arktikum. Acta Academiae Aboensis, Math. et phys. XI. 12.
9. *Buch, K. und Nynäs, Ole.* 1939. Studien über neuere  $pH$ -Methodik mit besonderer Berücksichtigung des Meerwassers. Acta Academiae Aboensis, Math. et phys. XII. 3.
10. *Ditmar, W.* 1884. Report on researches into the composition of Ocean-water collected by H. M. S. Challenger. Rep. on the Scientific Results of the voyage of H. M. S. Challenger, Physics and Chemistry Vol. I.V. On the Alkalinity of Ocean water.

11. *Granqvist, G.* 1935. The talassological Cruise in 1935. Havsforskningsinstitutets skrift n:o 103. Helsingfors, Finland.
12. *Gripenberg, S.* 1932. The Calcium content of Baltic water. Journ. du conseil perm. intern. p. l'explor. de la mer Vol. XII N:o 3, s. 293—304.
13. *Jurva, Risto.* 1939. The thalassological Cruise april—may 1938. Havsforskningsinstitutets skrift N:o 124, Helsingfors, Finland.
14. *Palmén, E. och Laurila, E.* 1936. The thalassological Cruise sept.—oct. 1936. Havsforskningsinstitutets skrift N:o 110. Helsingfors, Finland.
15. *Sörensen, S. P. L. och Linderström-Lang, K.* 1924. On the Determination and value of  $\pi_0$  in Electrometric Measurements of Hydrogen-ion Concentrations. Compt. rend. des travaux d. Laboratoire Carlsberg. 15 Vol. N:o 6 Copenhagen.
16. *Thompson, T. G. och Wright, C. C.* 1930. Ionic Ratios of the Waters of the North Pacific Ozean. Journ. Amer. Chem. Soc. 52 S. 915—21.
17. *Wattenberg, H.* 1933. Kalziumkarbonat und Kohlensäuregehalt des Meerwassers. Wissenschaftliche Ergebnisse d. Deutschen Atl. Exp. usw. 1925—27. Bd VIII.
18. *Wattenberg, H. und Timmermann, E.* 1936. Über die Sättigung des Seewassers an  $CaCO_3$  und die anorganogene Bildung von Kalksedimenten. Ann. d. Hydrographie u. Maritimen Meteorologie, Januar 1936, sid. 23—31.
19. *Wittig, Hanna.* 1940. Über die Verteilung des Kalziums und der Alkalinität in der Ostsee. Kieler Meeresforschungen Bd III Heft 2. s. 460—496.
20. *Zavins, E. und Ozolins, J.* 1935. Untersuchungen über die Zusammensetzung des Meerwassers im Rigaschen Meerbusen und an der lett-ländischen Küste des Baltischen Meeres. Journ. du conseil perm. intern. p. l'explor. de la mer. Vol X N:o 3. s. 275—301.

## Några iakttagelser angående förekomsten av en ny radioaktiv omvandlingsserie.

Förelöpande meddelande

av Walter Wahl

vid Finska Kemistsamfundets möte den 11 oktober 1940.

Vid undersökningen av några geologiskt taget gamla uranhaltiga mineral har å mass-spektra tagna av hela återstoden av de i fluorvätesyra och salpetersyra uppslutna mineralen iakttagits en masslinje 237, som icke tillhör något härintills bekant grundämne eller någon isotop av ett sådant. Linjen i fråga är ganska svag, av ungefär samma intensitet som actino-uranlinjen 235, men framkommer å alla spektra tagna med så pass lång expositionstid att även actino-uranlinjen framträder. Vid kortare expositionstider erhållas inom detta massgebit endast thorium- och uran I linjerna, 232 och 238, och ej ens alltid dessa, då mineralen i fråga innehålla endast mindre mängder uran och thorium. Masslinjen 237 har hittills erhållits å sex olika spektra å fyra skilda plåtar av tvänne mineral. Linjens förekomst kan sålunda, ehuru den tillsvidare erhållits blott som en svag linje, icke bero på plåtfel eller dylikt. De högsta masslinjer som iakttagits å samma plåtar äro thoriumoxid- och uranoxidlinjerna 248 och 254. Närmast ovanom uran I linjen framträda ej några masslinjer å plåtarna. Ej håller å området mellan bly 208 och thorium 232 hava några masslinjer iakttagits. Någon linje 237 har ej iakttagits å de flere tiotal spektra av andra substanser, som tagits under liknande betingelser och med samma apparatur.

Uran består enligt vad man numera vet av tvänne isotoper: Uran I med masstalet 238, actino-uran med masstalet 235 och uran II med masstalet 234. I nutida vanligt uran ingår isotopen uran I med 99,274 %, actino-uran med 0,720 % och uran II med 0,006 %.

Uran I utgör modersubstansen till »uranserien» och dess tredje omvandlingsprodukt är isotopen uran II, som sedan i

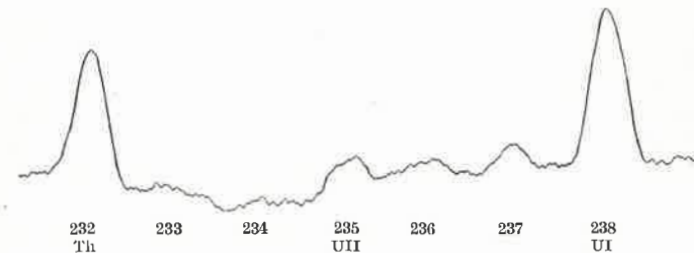


Fig. 1.

sin tur omvandlar sig, varvid som stabil slutprodukt kvarbliver bly 206. Uranisotopen actino-uran 235 utgör åter modersubstansen till den av uranserien oberoende »actiniumserien» vars stabila slutprodukt är bly 207. Fullkomligt oberoende av dessa uranserier är »thoriumserien» vars modersubstans är thorium 232 och vars stabila slutprodukt är bly 208.

Mass-spektrografiskt undersöktes uran tillförst av *Aston*<sup>1)</sup>, som fann endast en masslinje vid 238. Senare erhöi *Dempster*<sup>2)</sup> även actino-uranlinjen 235, och härmed var actino-uranteorin bekräftad. Alldeles nyligen har urans isotopiska konstitution ingående undersökts av *Nier*<sup>3)</sup>, som för de trenne isotoperna erhållit ovan nämnda procenttal. Å de spektra jag tagit av uranhaltiga mineral eller uranpreparat framträder masslinjen 235 förutom 238, men apparaten är ej tillräckligt känslig för att masslinjer 234 skulle kunna erhållas.

Å Fig. 1. finnes avbildad mikrofotometerkurvan för massor kring U I å ett mass-spektrum av ett av de nämnda, geologiskt taget gamla, uranhaltiga mineralen. Såsom synes är masslinjen 237 ungefär lika starkt utbildad som actino-uranlinjen 235<sup>4)</sup>. Masslinjen 237 förekommer emellertid ej på mass-spektra av uraniniten från Varuträsk, som torde vara av samma ålder (eller något äldre) än de mineral hos vilka den förekommer. Ej håller visar den av *Nier* publicerade kurvan för uranisotoperna ur uran från uraninit från Villberforce, Canada, som även den torde vara av samma ålder, någon som helst antydning till en masslinje 237. Masslinjen 237 åtföljer sålunda ej urans masslinjer under alla förhållanden, och den kan således ej tillhöra en hittills okänd isotop av nutida uran. Ej håller kan den

<sup>1)</sup> *Aston*, Nature 128 (1931) 725.

<sup>2)</sup> *Dempster*, Nature 136 (1935) 180.

<sup>3)</sup> *Nier*, Phys. Rev. 55 (1939) 150.

<sup>4)</sup> Det fotometerade mass-spektrat är taget å en Ilford Q. III plåt av ett slag som ibland förekommer, och vilka äro synnerligen känsliga men mycket grovkorniga och ojämna. Sådana plåtar äro förträffliga för det kvalitativa påvisandet av små mängder av ett ämne, men lämpa sig ej för fotometring och kvantitativa bestämningar. Ej heller utgöra höjderna å pikarna i detta fall något kvantitativt mått å mängderna av 237 och 238.

hava uppstått ur en uranisotop, som ännu fanns vid tidpunkten för de båda, ganska rena uraniniternas kristallisation, ty då skulle denna isotop avskilt sig jämte övriga då existerande uranisotoper och masslinjen 237, skulle även om den tillhörde en långlivad sönderfallsprodukt, förekomma i uraniniternas spektra. En thorium isotop kan masslinjen 237 ej håller tillhöra, ty dels innehåller Wilberforce uraniniten ca 10 % thorium, dels har jag tagit mass-spektra av ett par gamla monaziter, utan att finna masslinjen i fråga, och dels är talet 237 för högt för att passa in bland thoriumisotoperna, vilkas masstal ligga mellan 227 och 232.

Då emellertid de båda undersökta mineralen äro tantaloniobater, synes det mig icke osannolikt att mass-linjen 237 härrör av ett grundämne, som kristalliserat tillsammans med niob och tantal d. v. s. att den skulle härröra från en isotop av »ekatanal» med ordningstalet 91. Härintills känner man med säkerhet endast en isotop av grundämnet 91, nämligen protactinium med masstalet 231, alltså ett masstal mindre än thoriums, 232, som har närmast lägre ordningstal. För att närmare undersöka denna möjlighet togos mass-spektra av tvänne tantalmineral, vilka torde tillhöra samma åldersgrupp, nämligen av tantalit (tapiolit) från Sukula, Tammela, vilken kristalliserar tetragonalt och av columbit från Eräjärvi, Tavastland, som ehuru den kristalliserar i den typiska rombiska columbitformen, befanns innehålla något mera tantal än niob. Å intet av dessa spektra framträder dock några som hälst linjer av högre masstal än kvicksilvrets. Härav kunna vi draga den slutsatsen, att det grundämne eller den isotop som ger upphov till masslinjen 237 icke funnits i pegmatitmagmorna från Tammela och Eräjärvi, vilka, enligt vad man vet, ej håller innehålla några uran- eller sällsynta jordartsmineral, och i vilka därför tantal och niob bilda tantalit och columbit i stället för att avskiljas tillsammans med tantaloniobaten. Vi kunna emellertid härav sluta oss till, att masslinjen 237 i de undersökta mineralen har att tacka sin närvaro i dessa mineral just den omständigheten, att i magmat samtidigt ingått tantal och uran. Utgående härifrån synes det mest sannolikt, att vi här hava att göra icke med en uranisotop, utan med en ekatantal isotop, som bildats ur någon uranisotop av relativt kort livslängd. En sådan uranisotop måste emellertid redan vid tidpunkten för mineralets kristallisation hava varit i det närmaste förbrukad, ty eljes skulle den ju borda återfinnas i gamla uraninit av denna åldersgrupp. Är isotopen 237 en radioaktiv omvandlingsprodukt, kan den dock ej tillhöra uran-serien eller thoriumserien, emedan lederna i dessa alla hava jämna masstal. Lederna i actino-uraniserien hava ojämnas masstal, men dessa äro alla 4 n mindre än 235, där n är lika med 1—7 och slutleden är Pb 207.

Skulle actino-uran hava en moderssubstans med större massa än 235 skulle denna substans måsta hava massan 239. Ett övergångsled med massan 237 kan ej förekomma i actinouran-serien. Vi måste sålunda i 237 hava att göra med *ett ämne tillhörande en hittills okänd radioaktiv serie*, vilket ämne självt kan vara moderssubstansen till serien ifråga. Dock finnas även andra möjligheter än att 237 självt vore moderssubstansen till serien i fråga. Sålunda kan 237 tänkas härstamma från en thoriumisotop 237 genom en  $\beta$ -omvandling, eller och från en hittills okänd uranisotop 237 genom en »invers  $\beta$ -omvandling». Slutligen är det, tänkbart att stamsubstansen varit en uranisotop 241 som efter en  $\beta$ -omvandling och en  $\alpha$ -omvandling övergått i ekatantal 237. Av dessa alternativ synes det förstnämnda, d. v. s. att ekatantal isotopen skulle utgöra stamsubstansen ej sannolikt emedan den väl då skulle förekomma i gamla tantalmineral också, eller möjligen, analogt med protactinium kristallisera med zirkon och finnas i gamla zirkonmineral, vilken möjlighet ännu borde undersökas. Ej heller synes alternativet att 237 skulle härstamma från en thoriumisotop 237 sannolikt i betraktande av att 237 ej återfunnits i mass-spektra av gamla thorium mineral. Sålunda synes, enligt vad härintills framgått, det vara mest sannolikt, att masslinjen 237 härrör av en ekatantal isotop, som genom radioaktiv omvandling bildats ur någon uranisotop av förhållandevis kort livslängd. Huru som helst framstår dock på grund av masstalet såsom säkert, att 237 måste tillhöra en hittills okänd radioaktiv serie.

Som slutled av denna nya serie skulle vi efter analogi med uran-, actino-uran- och thoriumserierna hava att vänta ett bly med masstalet 205 eller 209. Aston<sup>5)</sup> har i tidigare undersökningar om bly trott sig finna båda dessa isotoper i ringa mängd (0,03 % av 205 och 0,85 % av 209,) men senare, sedan de icke iakttagits av Bainbridge och Jordan<sup>6)</sup>, frångått sin åsikt, att de skulle existera<sup>7)</sup>. Nier<sup>8)</sup> anger emellertid som gräns inom vilken de skulle kunna förekomma i vanligt bly 0,01 % för 205 och 0,0009 % för 209. Limitsiffran för 205 är såsom synes ganska hög jämförd exempelvis med procentsiffrorna för kalium 40 (0,012) och uran II (0,006). Vid granskning av de mass-spektra å vilka masslinjen 237 framträder finner man i själva verket en svag linje vid 205. Emellertid äro kvicksilverlinjerna å endel av dessa spektra så pass starkt framträdande, att en exakt fotometrerung av mellanrummet mellan de starka linjerna 204 och 206 ej å alla spektra kan utföras.

<sup>5)</sup> Aston, Proc. Roy. Soc. A. 140 (1933) 535.

<sup>6)</sup> Bainbridge & Jordan, Phys. Rev. 50 (1936) 282.

<sup>7)</sup> Aston, Nature, 137 (1936) 613.

<sup>8)</sup> Nier, Phys. Rev. 50 (1939) 150.

Vid granskning av Fig. 1 finner man att utom maxima för masslinjerna 235 och 237 också ett svagare maximum svarande mot massan 236 förefinnes. En isotop 236 av thorium eller av uran är icke känd. Denna massa 236 kan möjligen även den tillhöra en isotop av ekatantal, eftersom den åtföljer masslinjen 237 och ej härintills observerats å andra plåtar än de å vilka 237 förekommer. I såfall skulle den dock ej tillhöra samma radioaktiva omvandlingsserie som 237, utan möjligen ett högre led av thoriumserien. Denna masslinje 236 framträder emellertid så pass svagt å plåtarna, att dess förekomst ej kan anses fullt säkerställt innan ytterligare undersökningar utförts.

Försök att separera och anrika dels urangruppens och blygruppens, dels ekatantalgruppens isotoper ur de undersökta mineralen pågå; i hopp om att mera koncentrerade preparat skola kunna erhållas och en fullständigare utredning om masslinjens 237 ursprung vinnas. I betraktande av de osäkra förhållanden som nu råda i världen, under vilka man ju ej vet i vilket ögonblick laboriearbetet kan avbrytas, har jag emellertid redan nu ansett mig böra lämna detta förelöpande meddelande om de iakttagelser som härintills gjorts beträffande förekomsten av detta nästhögsta grundämne 237.

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

**Isojon**, ett nytt tandrengöringsmedel. Isojont och isotoniskt med saliven.

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

**Maskmedel:** *Aspidol* tabl.

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

**Medel vid digestionsrubbingar:** *Magnesium peroxyd*, (25%) tabl., *Pepsinsaltsyrepulver*, *Antacid* (Ca-silikat + MgO<sub>2</sub>), *Anal-suppositorier*, *Hemoroidal* m. m.

**Jodpreparat:** *Collojod*, *Jodtheocalcium* tabl.

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

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

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

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

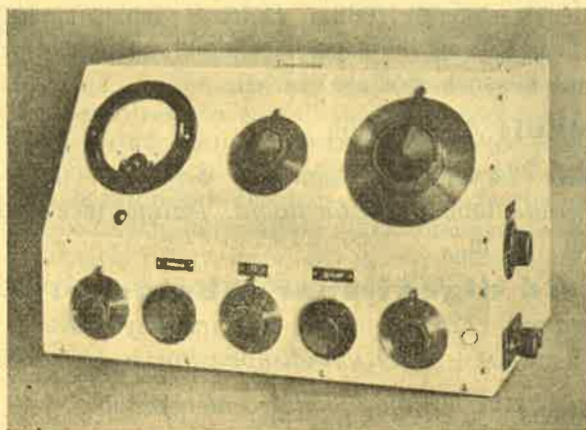
**Närpreparat:** *Närsocker för barn*, *Maltextrakt*, *Maltol*, *Vitamaltol* (ett nytt kakaohaltigt närmedel för blandning med mjölk).

*Se alltid efter Medicas namn på etiketten!*

DEN DANSKA

RADIOMETER-

# pH-APPARATEN



## Typ PHM 3

är konstruerad speciellt för pH-bestämningar med glaselektroder, men den är samtidigt utvecklad till ett verkligt universal-laboratorieinstrument för alla potentiometriska mätningar.

Generalrepresentant i Finland:

# M. HAVULINNA

Helsingfors - Bergg. 16 A - Tel. 61 456 (växel)

**Specialitet: LABORATORIEFÖRNÖDENHETER**