

LI årg.

1942 N:o 1—2
Juni—Kesäkuu

LI vuosik.

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll, s. 1. — Kemiska Sällskapet i Åbo protokoll, s. 13. — *G. J. Östling*: Nyare framsteg inom kemoterapin, s. 16. — *Kurt Buch*: Analytisk bestämning av extremt låga järnkonzentrationer med $\alpha : \alpha^1$: dipyridyl, s. 22. — *Terje Enkvist*: Katalys vid spjälkning av abietinsyra, s. 40. — *Anders Ringbom* und *Folke Sundman*: Eine colorimetrisehe Methode für die Bestimmung des Kupfers, s. 42.

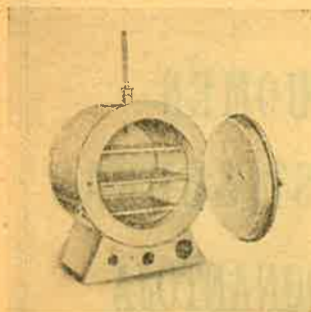
SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 1. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 13. — *G. J. Östling*: Uudempia saavutuksia kemoterapian alalla, s. 16. — *Kurt Buch*: Äärimmäisen alhaisten rautapitoisuuksien analyttinen määräys $\alpha : \alpha^1$: dipyridyllä, s. 22. — *Terje Enkvist*: Katalyyssi abietinihappoa hajoitettaessa, s. 40. — *Anders Ringbom* und *Folke Sundman*: Eine colorimetrisehe Methode für die Bestimmung des Kupfers, s. 42.

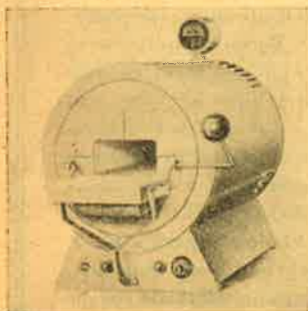
HELSINGFORS — HELSINKI
FINLAND — SUOMI

Heraeus elektriska apparater

höra till det moderna laboratoriet.



Torkskåp RT 360, temperaturområde 40-220° C, regleringsnoggrannhet upp till $\pm 1^\circ$.



Muffelugn MR 170, för temperaturer upp till 1000° C, automatisk temperaturregulator.

Heraeus-apparaterna grunda sig på en mångårig erfarenhet och kännetecknas framför allt av en omsorgsfull konstruktion, stor noggrannhet och ett elegant utseende.

Fabrikens tillverkning omfattar bl.a.

torkskåp

termostater

vakuumtorkskåp

muffelugnar

degelugnar

rörugnar

Anhåll om specialkatalog på den apparat, som intresserar Eder. Såväl priser som leveranstider äro fortfarande fördelaktiga.

Generalrepresentant i Finland:

C. W. BERG & Co.

HELSINGFORS - FABIANSG. 14 - TEL. växel 20618

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN

SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA

LI årg.

1942 N:o 1—2
Juni—Kesäkuu

LI vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll, s. 1. — Kemiska Sällskapets i Åbo protokoll, s. 13. — *G. J. Östling*: Nyare framsteg inom kemoterapien, s. 16. — *Kurt Buch*: Analytisk bestämning av extremt låga järnkonzentrationer med α : α^1 : dipyridyl, s. 22. — *Terje Enkvist*: Katalys vid spjälkning av abietinsyra, s. 40. — *Anders Ringbom* und *Folke Sundman*: Eine colorimetrische Methode für die Bestimmung des Kupfers, s. 42.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 1. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 13. — *G. J. Östling*: Uudempia saavutuksia kemoterapien alalla, s. 16. — *Kurt Buch*: Äärimmäisen alhaisten rautapitoisuuksien analyttinen määräys α : α^1 : dipyridyllä, s. 22. — *Terje Enkvist*: Katalyysi abietinihappoa hajotettaessa, s. 40. — *Anders Ringbom* und *Folke Sundman*: Eine colorimetrische Methode für die Bestimmung des Kupfers, s. 42.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura.

Årsmöte — Vuosikokous

16. XII. 1941.

§ 1. Ordföranden redogjorde för de planer som uppgjorts för begäendet av samfundets 50-årsjubileum, men hade man på grund av rådande förhållanden blivit tvungen uppskjuta jubileet.

§ 2. På styrelsens förslag valdes till styrelsemedlemmar och funktionärer för 1942: prof. G. J. Östling ordförande, fil.dr. Bertel Nybergh viceordförande, fil.mag. Onni O. Ojala sekreterare samt till övriga styrelsemedlemmar fil.mag. Albert Backman, fil.dr. T. Enkvist, fil.dr. A. Homén, ing. R. Holmström, prof. W. Wahl och prof. Lars W. Öholm. Till redaktör för Meddelandena utsågs sekreteraren, till kassör ing. J. W. Österman, till arkivarie ing. Nita Grönvik, till revisorer fil.dr. C. W. Chydenius och fil.dr. Erik Ehrnrooth samt till revisorssuppleant fil.mag. Greta Borenius. Funktionärernas arvoden fastställdes att utgå med samma belopp som under 1941.

§ 3. Det av styrelsen för 1942 uppgjorda budgetförslaget antogs av samfundet.

Beslöts att medlemsavgiften för 1942 oförändrat skulle utgå med 50: — mk, dock så att medlemmarna av Kemiska Sällskapet i Åbo som tidigare skulle erlägga 30: — mk per år.

§ 4. Beslöts att de ordinarie mötena under 1942 skulle så vitt möjligt hållas den andra fredagen i de månader då samfundet enligt stadgarna skall sammanträda, dock med rätt för styrelsen att företaga sådana ändringar, som de nuvarande förhållandena kunna påkalla.

§ 5. Till nya medlemmar i samfundet invaldes ing. R a y S v a n l j u n g, föreslagen av prof. Östling och ing. Sandberg och fil.mag. Harald Lindblom föreslagen av prof. Wahl och ing. Österman.

§ 6. Prof. F. W. Klingstedt höll härefter ett föredrag om *fluorescensmikroskopi*. Han framhöll att fluorescensmikroskopien under det senaste decenniet fått en omfattande användning vid kemiska, tekniska och biologiska undersökningar. Dess ökade användbarhet beror främst på att man lyckats konstruera en tillräckligt intensiv ljuskälla för ultraviolett strålning. Kvicksilverlampan, som ger ett gott utbyte av UV-ljus mellan 3000 och 4000 Å, är monterad i ett glashölje av en vanlig större glödlampas form och förenas över en liten transformator med ledningsnätet. Genom filter, som avlägsna synligt ljus, föres UV-ljuset medels en spegel och kondensor till preparatet. Fluorescensinrättningen kan anslutas till varje modernt mikroskop. — Alla animaliska och vegetabiliska vävnader samt många kemiska preparat i rent eller förorenat tillstånd ha förmågan att under inverkan av ultraviolett ljus lysa i mer eller mindre starka och karakteristiska färger. I de flesta fall är dock ej denna s. k. primära fluorescens så specifik och kontrastrik, att den skulle medgiva en tillräckligt ingående differentiering hos mikroskopiska preparat av invecklad sammansättning eller byggnad. Ett mycket stort framsteg betecknar därför införandet av speciella fluorescensalstrande organiska ämnen, s. k. fluorokromer. Genom en kortvarig behandling på högst några minuter med lösningar av ett eller flere sådana ämnen kan preparatets fluorescens betydligt förstärkas och brokigheten i färgtoner ökas, varigenom möjligheten att skilja mellan olika vävnadsdelar och substanser i cellerna i avgörande grad befordras. Den sålunda framkallade sekundära fluorescensen medför stora fördelar och tidsvinst vid arbeten inom histologi och virusforskning.

Emedan många fluorokromer äro vattenlösliga och verksamma i t. o. m. mycket låga koncentrationer (1 : 1,000—1 : 1,000,000) förorsaka flere av dem åtminstone ej några omedelbara kemiska eller fysikaliska förändringar hos objektet. På grund härav kan man i fluorescensmikroskopet, speciellt med en apparatur för påfallande ljus, undersöka biologiska företeelser i levande material.

I kemin har fluorescensmikroskopien främst använts för undersökning av renhetsgraden och föroreningarnas art hos olikartade preparat. Den har med framgång anlitats vid undersökningar inom vissa

industrigrenar såsom läder-, kautschuk-, textil- och pappersindustrin ävensom för påvisande av förfälskringar av droger och livsmedel. Ordföranden framförde samfundets tack till föredragaren.

§ 7. Prof. W. W a h l lämnade ett meddelande om *isotopförhållandena hos erbium*.

Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet år 1941.

Avgiven vid mötet den 17 februari 1942.

Under första halvåret sammanträdde Finska Kemistsamfundet till de möten stadgarna förutsätta nämligen i februari, mars och april månader, medan det på sommaren utbrutna kriget gjorde att under andra halvåret endast årsmötet i december kunde anordnas. Samtliga möten ha hållits i Ständerhuset och mötesdagarna ha varit den 4 februari, den 19 mars, den 22 april och den 16 december. Avsikten var att värexcursionen skulle företagits till Kymmene Brük, men av mellankommande hinder uppsköts den till hösten, då åter det utbrutna kriget gjorde att den måste inställas.

Programmen vid mötena ha upptagit följande 9 föredrag och meddelanden:

P. Ekwall: Lösningar av hartssyrade salter.

Eero O. Erkkö: Typpiteollisuus avainteollisuutena.

A. Hämén: En blick på vår vitaminförsörjning.

F. W. Klingstedt: Virusämnen och virus.

—»— Fluorescensmikroskopi.

G. A. Nyman: Framställning av högre fettsyror genom oxidation av kolväten.

W. Wahl: Vanligt bly

—»— Ytterbiums isotoper och atomvikt.

—»— Erbiums isotopförhållanden.

Föredragen, som höllos vid mötet den 4 februari av ing. Erkkö och dr. Nyman, voro anordnade gemensamt av Samfundet och Tekniska Föreningens i Finland Avdelning för Kemi. Vid mötena närvaro i medeltal 38 medlemmar av samfundet, medan medeltalet för de fem närmast föregående åren var 29. Laudaturstuderande i kemi vid Universitetet och kemisk-tekniska studeranden vid Tekniska Högskolan ha varit inbjudna till Samfundets möten.

Av Meddelandena utkom under året ett nummer, nummerat 1—4, med ett sidantal av 36. Medeltalet för närmast föregående tre år utgjorde 150.

Då under verksamhetsåret ett halvsekel förflutit sedan samfundet grundades var avsikten att i samband med årsmötet fira samfundets 50-års-jubileum och till detta tillfälle utgiva Meddelandena i form av en festskrift. Kriget gjorde emellertid att dessa planer icke kunde förverkligas, varför firandet av 50-årsjubileet fått ställas på framtiden.

Tidskriften har sänts till samma bibliotek och institutioner som föregående år i den mån postgången och andra omständigheter det tillåtit. I utbyte mottog samfundet som tidigare följande tidskrifter: Farmaceutiskt Notisblad, Helsingfors, Suomen Kemistilehti, Tekniska Föreningens i Finland Förhandlingar, Karjalalous, Karjantuote, Maataloustieteellinen Aikakauskirja, Arkiv za hemija i farmaciju Zagreb (Agram), Arkiv för Kemi, Industrial and Engineering Chemistry, I V A (Ingenjörsvetenskapsakademien, Stockholm), Kemisk Maanadsblad, Köpenhamn, Svensk Kemisk Tidskrift, Stockholm, Tidskrift for Kjemi og Bergvesen, Oslo, Tekniska Samfundets Handlingar, Göteborg, m. fl. ävensom en del spridda publikationer bl. a. från ett flertal universitet och kemiska institut. På grund av postgången ha tidskrifterna anlant rätt oregelbundet och en hel del som tidigare erhållits ha helt uteblivit.

På grund av rådande förhållanden beslöt samfundet att icke heller under detta verksamhetsår utdela priset ur bergsrådet Alfthans fond men att detta kan utdelas i samband med utdelningen av priset för 1942.

Det utlåtande socialministeriet under föregående år inbegärde av samfundet beträffande föreslagna ändringar i gällande alkohollagstiftning inlämnades den 30 januari av samfundet, Suomalaisten Teknikkojen Seura, Suomalaisten Kemistien Seura och Tekniska Föreningens i Finland Avdelning för Kemi i form av ett gemensamt utlåtande och är publicerat i Meddelandena I—4, 1941.

Till nya medlemmar av samfundet invaldes: dipl.ing. Gösta Silén, dipl.ing. Ossian Rosquist, dipl.ing. Ragnar Eskolin, fil.kand. Boris Terechhoff, kemisten Björn Björkenheim, dipl.ing. Jacobus Sundman, provisor John Nyström, fil.kand. H. Ström, apotekare Curt Wilén, fil. mag. Harald Lindblom och dipl.ing. Ray Svanljung, inalles 11 personer.

Samfundet har att beklaga förlusten av ett antal medlemmar, som under verksamhetsåret avlidit. I kampen för fosterlandet stupade dipl.ing. friherre W. von Koskull. Dessutom ha assessorn, fil. mag. E. Stigzelius, ing. Knut Alfthan och lektorn, ing. Johannes Aschan avlidit.

Medlemsantalet har sålunda under året ökat med 7 och utgör 274 st.

Styrelsen har haft följande sammansättning:

Ordförande: Professor W. Wahl.

Viceordförande: Professor G. J. Östling.

Ledamöter: Fil. mag. Albert Backman, direktör G. K.

Bergman, fil.dr. T. Enkvist, ingenjör Ragnar Holmström, fil.dr. Arne Homén och professor Lars W. Öholm.

Sekreterare: Fil. mag. Onni O. Ojala.

Redaktör var sekreteraren, kassör ing. J. W. Österman, arkivarie fil. mag. H. Böök, revisorer dr. C. W. Chydenius och dr. Erik Ehrnrooth samt revisorssuppleant fil. mag. Greta Borenus.

Möte. — Kokous.

17. II. 42.

§ 1. Ordförande förklarade mötet öppnat samt tackade för det förtroende som visats honom genom hans val till ordförande.

§ 2. Årsberättelsen, bokslutet och revisionsberättelsen, vilka biläggas detta protokoll, föredrogos varefter samfundet fastställde bokslutet samt beviljade styrelsen och kassören ansvarsfrihet för det gångna året.

I anslutning till årsberättelsen yttrade ordföranden följande minnesord över de avlidna medlemmarna:

Såsom av årsberättelsen framgår har hemannen under år 1941 skördat fyra av samfundets medlemmar.

Dipl.ing. friherre Willy von Koskull, som stupade för en fientlig kula den 8 augusti, blev student 1919 och kemistingenjör 1925. År 1928 blev han assistentingenjör vid Kymmene cellulosa-fabrik och tio år senare blev han teknisk ledare för detta bolags cellulosafabriker. Han hade företagit ett flertal studieresor till Skandinavien, Tyskland, England och Amerika. Vår cellulosaindustri förlorade i honom en av sina mest kunskapsrika och skickliga tekniker.

Dipl.ing. Knut Alfthan var vid sin död 54 år. 1909 anställdes han såsom nyss bliven ingenjör vid vår stads vattenledningsverk, först som kemistassistent och från 1919 som föreståndare för laboratoriet och anläggningarna i Gammelstaden. Uti vårt samfund har han gjort flera meddelanden från sitt verksamhetsfält och ofta synes han vid samfundets möten.

Dipl.ing. fil. mag. Johannes Aschan, en yngre bror till samfundets avlidne stiftare och hedersledamot prof. Ossian Aschan, var född 1872, blev fil.kand. 1898 och samma år bergsingenjör. Studerade därefter mynt- och kontrollverk, metallurgi m. m. i utlandet, var en tid anställd vid Industristyrelsen och blev 1903 biträdande lärare i metallurgi vid Polyt. institutet och från 1908 lektor i metallurgi vid Tekniska Högskolan. Samtidigt var han från 1912 underdirektör vid myntverket. Sina statstjänster lämnade han som emeritus 1939. Han deltog som medlem eller ordförande i flere statskom-

mittéers arbete och har här i samfundet hållit föredrag och gjort meddelanden, samt syntes ofta vid samfundets möten.

Filmag. assessorn Lars Edvard Stigzelius var född 1866, blev fil.kand. 1888 och provisor 1891, vilket år han även övertog II Stamapoteket i Helsingfors. År 1925 överlät han apoteket i andra händer. Under samfundets första tider deltog han ofta i samfundets möten och gjorde även meddelanden. Assessor Stigzelius var en i vida kretsar känd och mångbetrodd huvudstadsbo med många kulturella intressen.

§ 3. Professor G. J. Östling höll härefter ett föredrag om *nyare framsteg inom kemoterapien*. Efter föredraget yttrade sig prof. Aspelund. Föredraget publiceras i Meddelandena.

§ 4. I anslutning till professor Östlings föredrag redogjorde prof. H. Aspelund först för *några allmänna framställningsmetoder för sulfanilamider och sulfoner* samt uppehöll sig därpå mer ingående vid framställningen av en del terapeutiskt viktiga sulfanilamider. Sålunda redogjordes för framställningen av sulfanilamid, sulfapyridin, uliron C, albucid och sulfametyltiazol, varvid av föredragshållaren erhållna utbyten både av en del mellanprodukter och slutprodukterna angavs. Slutligen redogjorde föredragaren för några nya tills vidare mindre kända sulfanilamider, vilka förefalla att kunna taga upp konkurrensen med de bästa nu använda preparaten.

Ordföranden framförde samfundets tack till föredragaren.

§ 5. Professor F. W. Klingstedt lämnade ett meddelande om *kvävebestämning i vegetabilier*. I anledning av meddelandet yttrade sig prof. A. E. Sandelin och föredragaren. Ordföranden framförde samfundets tack till prof. Klingstedt.

Möte. — Kokous.

21. III. 1942.

§ 1. Ordföranden överlämnade ordet åt fil.dr. B. Nybergh som talade om *nya riktlinjer för kemisk förädling av skogsprodukter*. Denna förädling kunde enligt föredragshållaren uppdelas i tre huvudgrupper, beroende på huru huvudbeståndsdelarna cellulosa och ligninet, förändrats. Till den första gruppen kunna hänföras processer som innebära träets totala sönderdelning resp. nybildning av nya ämnen, i den andra utgör framställning av cellulosa grundprocessen, medan resten av träets beståndsdelar, ligninet o. a. ingår i avlutarna, i den tredje utgör sönderdelning (försöckring) av cellulosa huvudreaktionen, varvid ligninet åter kvarblir oförändrat. I industriell drift kan förekomma mellanformer, genom att avlutarnas tillgodogörande kan bygga på beståndsdelarnas termiska sönderfall.

Till den första gruppen träförädlingsprocesser hör bl. a. den sedan urminnestider kända träkolningen, som ifall torrdestillationens produkter tagas till vara, ger värdefulla ämnen: träsprit, ättiksyra,

terpentin, tjära och beck. Denna process har under kristiden aktualiserats och kolningsindustrin har starkt utbyggts såväl i Sverige som i Finland. Den ger oss kol till bilbränsle, motortjära för tyngre motorer samt råvara för smörjoljetillverkning. — Om trä (eller torv) förgasas, kan ur gasen katalytiskt erhållas bensinartade produkter eller också träsprit, som finner användning vid cellulosaförädling eller i konsthartsindustrin. En fabrik enligt denna metod fordrar dock höga anläggningskostnader.

Framställningen av cellulosa, som utgör huvudprocessen i den andra gruppen, är till sina huvuddrag gammal och känd. Cellulosans förädling till krut, konstsilke och cellulul är likaså bekant och även tillämpad hos oss. Men i fråga om cellulosa vidare kemiska förädling har på den sista tiden stora framsteg gjorts. Ur cellulosa och sprit eller träsprit o. a. ämnen, vilka till stor del även kunna erhållas ur trä, framställas olika cellulosaetrar och estrar, vilka ge olika slag av lacker, lim, isoleringsämnen, konstläder o. s. v. Dessa äro ej endast kristida ersättningsämnen utan högvärdiga produkter, med nya specifika egenskaper. — Ur avlutarna ha tidigare erhållits sprit, jäst, terpentin, tvål och denna tillverkning har nu intensifierats och utökats med kristida fernissa, trycksvårta o. a. — Enligt nya metoder, delvis utexperimenterade vid Centrallaboratoriet, kan ur avlutarna erhållas ketoner och alkoholer, vilka även utgöra högvärdigt motorbränsle (Rinman-Winqvist). Dessa metoder kunna öppna nya möjligheter för vår industri.

Träförsockringen, som utgör huvudprocessen i den tredje gruppen, har visserligen varit känd länge och även tillämpats i teknisk skala, men har åter blivit aktuell genom förbättringar i metoderna, på vårt håll genomförda av Ant-Wuorinen. Under kristid synes en tillämpning av denna metod viktig främst för ökad av vår spritproduktion, möjligen även för tillverkning av glykos till foder. Dess bärlighet i fredstid förefaller ännu oklar och beror delvis på möjligheten att finna användning för de stora mängder lignin som utfalla som biprodukt. Om förväntningarna häri fyllas, öppnas utan tvivel även här nya möjligheter för kemisk träförädling.

Efter föredraget framförde ordföranden samfundets tack till föredragaren.

§ 2. Härefter lämnade professor K. Buch två meddelanden, det första om *den industriella förbränningen och atmosfärens kolsyrehalt*.

Föredragaren redogjorde för rön angående inverkan av den under de senaste årtiondena enormt stegrade förbränningen av stenkolk och brännolja främst från industrins sida på atmosfärens koldioxidhalt. En engelsk meteorolog G. S. Callendar publicerade i slutet av 1940 en sammansättning av de tillförlitligaste av alla analyser av atmosfärens koldioxidhalt, sammanlagt ca 4000 st. under tiden 1866—1935. Dessa fördela sig på tre grupper, den första omfattande tiden före sekelskiftet, den andra representerad av endast en forskare 1909—11 och den tredje 1932—35 av två, av vilka de väsentligaste

utgöres av resultaten från de av föredr. utförda serierna. Av sammanställningen framgick otvetydigt att atmosfärens koldioxidhalt sedan sekelskiftet ökat från i genomsnitt 2,92 cm³ pro 10 l. luft till 3,22 eller med 10 %. Den tillkomna totalmängden ca 200.000 millioner ton motsvarar nära nog den under tiden 1900—35 genom industriell förbränning alstrade mängden. Man kunde visserligen vänta att havet, som besitter en avsevärd förmåga att upplösa koldioxid, skulle upptaga största delen av nämnda mängd. Att så uppenbarligen icke skett, förklaras med att upptagningen sker ytterst långsamt på grund av att ytterst ringa delar av havets och atmosfärens totala volymer komma i kontakt med varandra. Upptagnings-hastigheten ökas och når jämna steg med produktionshastigheten från industrins sida först när atmosfärens koldioxidövertäck i förhållande till havet, d. v. s. atmosfärens koldioxidhalt ökat i betydlig grad, vilket kan räcka flere hundra ja kanske tusental år.

Efter meddelandet yttrade sig prof. Wahl och föredragaren.

I sitt andra meddelande redogjorde prof. Buch för en *analytisk bestämning av extremt låga järnkoncentrationen med α : α^1 : dipyridyl*, vilket publiceras i Meddelandena.

Ordföranden framförde samfundets tack till prof. Buch.

Kemiska Sällskapet i Åbo — Turun Kemistiseura.

Möte — Kokous.

29. XI. 1940.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapet i Åbo årsmöte den 29 november 1940. Närvarande voro 20 medlemmar och 4 studerande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordf. dr. Ringbom.

§ 1. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.
§ 2. Till ny medlem invaldes ing. Henning Doepel på förslag av dr Ringbom och mag. Nynäs.

§ 3. Godkändes förslaget att styrelse kunde väljas trots att mötet sammanträdde under november månad.

§ 4. För rättades val av styrelse och utsågs härvid:
till ordförande ing. A. Söderblom,
» viceordförande prof. W. Qvist,
» sekreterare fil. mag. O. Nynäs,
» styrelseledamöter prof. F. W. Klingstedt och ing. N. Linden,
» kassör fil. mag. A. - M. Augustsson,
» revisorer ing. O. Jansson och prof. H. Aspelund,
» revisorssuppleant fil. mag. L. Nymän.

§ 5. Fastställdes medlemsavgiften för år 1941 till mk 20:—.

§ 6. Prof. Per Ekwall avgav ett meddelande om *undersökning av Na-abiatatlösningar*.

Inledningsvis påpekade föredragaren de hartssyrade salternas stora tekniska betydelse och framhöll att de flesta undersökningarna av deras lösningar gjorts utgående från tekniska synpunkter. Till sammans med stud. R. E. Lindström hade föredragaren underkastat Na-abiatatets lösningar en orienterande undersökning för att vinna en inblick i deras konstitution. Härvid hade den för undersökning av de fettsytrade salternas lösningar utbildade försöksmetodiken kommit till användning. Genom en grumlingsundersökning påvisades förekomsten av minst två olika hydrolysisprodukter. Den mikroskopiska och analytiska undersökningen bekräftade detta och ådagalade att hydrolysen i de mest utspädda lösningarna leder till bildning av abietinsyra, vid högre koncentrationer däremot till ett surt abietat, 1 mol natriumabietat. 2 mol abietinsyra. Hydrolysens koncentrationsohängighet undersöktes genom mätningar med glaselektrod. Härigenom framgick att hydrolysisgraden inom ett mellanområde växer med stigande koncentration. I de koncentrerade lösningarna är hydroxyljonaktiviteten konstant. Även den ekvivalenta ledningsförmågan har ett abnormt förlopp. Efter ett område där den långsamt sjunker med stigande koncentration, börjar den plötsligt att hastigt avtaga. I nämnda avseenden påminna förhållandena om dem i lösningar av paraffinkedjesalter och framförallt av fettsyrorernas salter. Här liksom där förekommer en kritisk koncentration, ovanom vilken en långtgående synbarligen ända till kolloidbildning ledande association vidtager. Abietaterna äro således associationskolloider av samma typ som paraffinkedjesalterna. Detta är såtillvida märkligt, som abietinsyrans molekylära byggnad, med dess ringbildningar avsevärt skiljer sig från paraffinderivatens oförgrenade kolvätekeder.

§ 7. Dr.ing. Bølge Troberg höll ett föredrag om *utnyttjande av metallurgiska slaggar*.

Inledningsvis framhölls, att i den mån de metallurgiska industrierna utbyggs, allt större slaggmängder uppstått. Som typiskt exempel nämndes slagggkvantiteten i Tyskland omkring år 1930, vilken då årligen uppgick till ca 10 milj. ton. Härigenom är problemet att på lämpligt sätt utnyttja all denna slagg aktuellt i de stora industri-länderna. Strävandena gå förnärvarande ut på:

1. att på ett eller annat sätt tillgodogöra sig den utfallande slaggen;
2. att genom utveckling av smältningsförfarandena åvägbringa en minskning av den relativa slaggmängden.

För utvärderande av de eventuella möjligheter vi äga med hänsyn till mom. 2, berördes först slaggens funktion i de metallurgiska processerna. Uppmärksamheten fästes då främst vid den viktigaste

av slagger, nämligen masugnsslaggen. Dennas väsentliga beståndsdelar äro kiselsyra, kalk och lerjord. En bild av det ternära systemet $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ visades. Ur figuren framgick det vanliga slaggområdet, som ligger mellan gränserna 45—27 % SiO_2 , 37—50 % CaO , och 6—28 % Al_2O_3 . Det är ingen tillfällighet, att de lägsta smältpunkterna i detta ternära system också ligga inom ovan angivna områden eller öck just intill detsamma. Vid varje metallurgisk process strävar man i regel till en möjligast lättsmält slag — detta kan kallas den ekonomiska förhyttningens lag. I det ternära systemet voro också inritade analysområdena för produkter med en kemisk sammansättning lik masugnsslaggens. Härav framgick att portlandcementet ligger närmast det hävdvunna slaggområdet. Något längre borta, närmare SiO_2 -hörnet, befinner sig gebitet för de vanliga buteljglasen och ännu längre från den vanliga slaggzonen ligger området för det snabbbindande aluminatcementet. Masugnsslagg har kunnat tillgodogöras för framställning av samtliga ovannämnda produkter.

Innan möjligheterna för slaggens utnyttjande i detalj prövades, visades en tabell över mängden av olika slaggsprodukter, framställda i Tyskland år 1930. Enligt siffrorna blev knappt hälften av masugnsslaggen därstädes utnyttjad. Stora användningsmöjligheter erbjuda granulerad slaggsand, slaggekross samt hyttcement. Värdefullast av dessa äro olika hyttcement samt slagull, vilka betinga ett pris av ca Rmk. 30—40, resp. 80—130 per ton.

Med hänsyn till analysen indelas masugnsslaggen i 3 huvudgrupper:

1. de kalkrika hematit- och gjuteritackjärnsslaggen;
2. de kalkfattigare, järn- och manganrikare Thomastackjärnsslaggen;
3. de ännu manganrikare ståltackjärns- och spegeljärnsslaggen. Dessa sistnämnda hava ur slaggbearbetningssynpunkt mindre betydelse i det de i regel omsmältas för utvinnande av mangan.

Lämpliga användningsmöjligheter för de olika slaggtyperna behandlades, varvid de sura slaggen först skärskådades. Härvid redogjordes för framställning av gjuten slaggsten, så som den sker i Tyskland. Väsentligt är, att slaggtegen inte få stelna för snabbt. För undvikande av detta hålles slaggen ut över slaggbädden i ett betydligt tjockare skikt än teglens tjocklek förutsätter. Också de engelska metoden att låta slaggtegen långsamt svalna i kanalugnar berördes.

Det primära i nästan all art av slagghantering är numera granuleringen. Vid denna process »förstoftas» den i en jämn stråle utrinande slaggen genom att man riktar en kraftig vattenstråle på densamma. Slaggen splittras då i små, dels runda, dels skarpkantade korn. Detta material kallas slaggsand och lämpar sig utmärkt för utfyllnadsändamål, till betongsand etc. Sedan Emil Langen år

1862 upptäckte, att slaggen, speciellt den basiska, genom granuleringen erhöill hydrauliska egenskaper, har slaggens granulering blivit det primära vid nästan all slaggbearbetning, också i fråga om andra än järnmetallurgiska slagger.

Utom gjutna tegel framställas ur den sura masugnsslaggen också slagna slaggsandtegel. Olika framställningsförfaranden för dessa beskrevos. Dock framhövdes här, att den basiska slaggen bättre än den sura lämpar sig som råmaterial för slaggsandtegel.

Vidare berördes den moderna sura förhyttningen, vilken numera spelar en stor roll särskilt i Tyskland. Härvid bildad slaggtorpe hålla 44—46 % SiO_2 , 28—30 % CaO och 18—20 % Al_2O_3 . Processen utgör, såsom ett exempel klargjorde, ett ekonomiskt framsteg speciellt vid förhyttning av järnhaltiga malmer. Emedan slaggen hålles så sur, måste tackjärnet avsvavlas utom ugnen, vilken process dock icke ökar kostnaderna nämnvärt. Avsvavlingen äger rum i skänken genom tillförande av en blandning av soda och kalkstenskross. Den erhållna raffinadslaggen är ett värdefullt råmaterial 1) för uppslutning av mineralfosfat, 2) för glasframställning.

Också den direkt ur masugnen flytande sura slaggen har med framgång använts som tillsatsmedel vid framställning av vanligt buteljglas.

Den sura slaggens större viskositet har blivit utnyttjad i tvänne slaggsprodukter, nämligen i skumslag och i slagull. Förstnämnda produkt uppstår, då man på lämpligt sätt bringar smältflytande slag i beröring med små mängder vatten. Slagull åter uppkommer genom förstoftning (eller blåsning) av en fin stråle smält slag med tillhjälp av en ång- eller luftstråle av högt tryck. Slagullens historia skildrades kort, varvid de svårigheter man haft att övervinna berördes. Först sedan man fått klart för sig, att det för åstadkommande av en god slagull är nödvändigt att smälta om den vanliga slaggen i speciella ugnar, kunde en jämn och god slagullkvalitet erhållas. Nära besläktad med slagull är s. k. rockwool, vilken är den gemensamma benämningen på all mineralull, framställd genom direkt smältning och blåsning av lämplig bergart. Under de senaste åren har U. S. A:s produktion av slagull inklusive rockwool under en tidrymd av ca 20 år stigit från en obetydlighet till över 500.000 ton per år, vilket ger ett begrepp om produktens framtidsmöjligheter.

Ett modernt framställningssätt för slagull beskrevs, varjämte prover på såväl slagull som mineralull, producerade i O/Y Vuokseniska A/B:s Smältverk förevisades. En resumé över olika användningsmöjligheter för mineralull gavs.

Slagg- resp. mineralullens värmeledningstal ligger mellan värdena 0,04—0,07. Såsom av ett återgivet diagram framgick, intager mineralullen i detta hänseende den främsta platsen bland alla konstgjorda isolationsmaterial.

Tills dato är dock den basiska masugnsslaggen på grund av den utfallande mängden av större betydelse än den sura. Lämpliga

användningsmöjligheter för basisk slagg äro bl. a.: 1) slaggtegel, 2) cement, 3) gödningsämne.

Av dessa är användningen för cementframställning ojämförligt viktigast. För att överhuvud möjliggöra slaggens användning för cementtillverkning, måste den först underkastas granulering; härigenom ökas, såsom redan ovan nämndes, slaggens hydraulicitet. En detaljerad beskrivning gavs över de egenskaper en hyttslaggbör besitta för att lämpa sig för cementframställning. Härvid berördes också vissa sönderdelningsfenomen hos somliga slagger, vilka göra dem mindre lämpliga i ovanberört hänseende. Metoder hava utarbetats för att kunna skilja beständig slagg från sönderfallande.

Också väl granulerade basiska slagger äro mycket olika med hänsyn till hydrauliciteten. I detta avseende kan man särskilja långsamt reagerande, snabbt reagerande samt osäkert reagerande (och på grund av detta olämpliga) slagger. Denna klassificering kan med tämligen stor säkerhet utföras med ledning av slaggens kemiska analys. En tabell över de tre typiska slaggarternas analyser visades.

Med hänsyn till användningen av basisk slagg för cementframställning äro följande möjligheter värda att beaktas:

- 1) den granulerade slaggsanden males fin tillsammans med erforderlig mängd kalksten i och för framställning av råslam för portlandcement;
- 2) den granulerade slaggsanden finmales tillsammans med portlandcementklinker i proportionen 30 slagg : 70 klinker till järnportlandcement, eller i proportionen 70 slagg : 30 klinker till masugnscement;
- 3) den basiska slaggen nedsmältes under anrikning med kalk i elektrisk ugn till elektroportlandcement. Sålunda erhållen cementklinker finmales med ytterligare mängder granulerad slaggsand i proportionen 30 klinker : 70 slaggsand till masugnscement.

De olika alternativens ekonomiska möjligheter berördes och dessa s. k. hyttcements viktigaste egenskaper återgavs. Vidare påpekades, att man enbart genom sammanmalning av olika sorters slagger, eller ock genom att aktivera en slagg med en liten kvantitet bränd kalk, i tiden framställt s. k. slaggcement. Nämnda cementsorters mycket varierande hydraulicitet samt dåliga lagringsbeständighet har dock gjort, att de försvunnit från marknaden.

Uppslaget att direkt i masugnen anrika slaggen med kalk så långt, att den erhöle portlandcementets sammansättning, har slagit fel. Däremot blåses åtminstone vid ett verk, Hochofenwerk Lübeck, jämte ett specialtackjärn en slagg, vilken finmalen utgör ett värdefullt snabbbindande cement, s. k. aluminatcement. Sammansättningen för sistnämnda produkt angavs, varjämte framhölls den stora ekonomiska fördel processen innebar, i det slaggen i nämnda fall uppnår ett värde som närmar sig tackjärnets.

Idén att använda masugnsslaggen som gödningsämne är rätt gammal och härrör från Amerika. Försök ha ådagalagt, att finmalen basisk masugnsslaggbör användas som jordförbättrings- och gödningsmedel väl kan jämföras med kalkstensmjöl. Några växtförsök häröver visades. Slaggens gentemot kalkstensmjölet överlägsna verkan hänföres till dess halt av kiselsyra i en för växterna assimilerbar form.

Efter ett kort omnämnande av användningsmöjligheterna för slaggen från olika färskningsprocesser skärskådades några slagger från tillverkning av ferrolegeringar bl. a. manganjärns- och kromjärnslaggen. Härvid observerades, att de Mn- resp. Cr-rikare raffinadslaggen vanligen återvända till produktionen av en legering av lägre raffineringsstadium. Slaggenas egenvärde bör dock hållas i minnet. Under abnormala tider kan det också finnas andra användningsmöjligheter, såsom kromatframställningen ur kromslaggen på Vuoksenniska visar. Ett prov av sålunda framställd kromatprodukt hållande ca 13 % vattenlöslig CrO_3 visades.

Av andra ferrolegeringar berördes ännu ferrosfor, detta på grund av de många patent och spekulationer, slaggen från berörda process givit upphov till. Efter en kort redogörelse av processen beskrevs en variant, enligt vilken utom ferrosfor en slagg av aluminatcements karaktär erhålles.

På grund av masugnsslaggens fundamentala natur och temats omfång kunde andra metallurgiska slagger endast helt kort beröras. Sålunda omnämndes bl. a. slaggen från kopparförhytningen i Mansfeld av vilken gjutna slaggtegel med framgång tillverkas. Känt är även, att såväl koppar- som blyslaggar fått användning för tillverkning av slaggull.

Som slutomdöme fastställdes, att det också hos oss är möjligt och räntabelt att utnyttja slaggen; också inskräptes betydelsen av att de metallurgiska industrierna i tid ägna problemet sin uppmärksamhet. Ett gott samarbete är därjämte av nöden mellan de industrier, vilka i en eller annan form kunna utnyttja slaggprodukter.

I anledning av föredraget yttrade sig prof. Qvist, dr. Metzger och ing. Backman.

In fidem
Ole Nynäs.

Berättelse över Kemiska Sällskapet i Åbo verksamhet under åren 1939—1940.

På grund av kriget 1939—1940 har Kemiska Sällskapet styrelse kvarstått även under år 1940. Av samma orsak hava ej heller några möten ägt rum under hösten 1939 eller våren 1940. Kemiska Sällskapet har under sitt tjugonde och sitt tjugondeförsta verksamhetsår sammanträtt till 4 ordinarie möten, varjämte tvenne föredragstill-

fällen anordnats. Mötena hava hållits i Åbo Akademis kemiska auditorium och i medeltal besökts av 15 medlemmar. Liksom tidigare hava äldre kemistuderande vid Åbo Akademi inbjudits att som gäster närvara vid Sällskapets möten, vilken inbjudan i medeltal hörsammats av 7 studerande per möte. Vid Sällskapets möten och föredragstillfällen hava följande föredrag hållits:

Ing. A. Krause: Om bakelit.

Prof. W. Qvist: Om kvalitativt åtskiljande av isomera tetrabromnitrotoluoler.

Prof. K. Buch: Nya rön beträffande pH-metodiken.

Prof. I. M. Kolthoff: Über die Bildungsgeschwindigkeit kristallinischer Niederschläge.

Dr. Ing. A. Ringbom: Fotoelektriska metoders användning i måttsanalysen.

Prof. F. W. Klingstedt: Vedens byggnad och reaktioner.

Dr. Ing. B. Troberg: Om utnyttjande av metallurgiska slagger.

Följande meddelanden hava avgivits:

Prof. W. Qvist: Om försämring av brunsvatten.

Fil. mag. O. Nynäs: Om noggrannheten vid parallellbestämningar av pH i havsvatten.

Prof. P. Ekwall: Undersökning av Na-abiatalösningar.

Under åren 1939—1940 hava 3 nya medlemmar invalts i Sällskapet medan 2 hava avlidit och 3 bortflyttat, varför medlemsantalet den 31. 12. 1940 uppgår till 37.

Som Sällskapets funktionärer hava fungerat:

Ordförande: Dr. Anders Ringbom.

Viceordförande: Ing. Arne Söderblom.

Sekreterare: Fil. mag. Ole Nynäs.

Styrelseledamöter: Proff. Walter Qvist och F. W. Klingstedt.

Kassör: Fil. mag. Anne-Marie Augustsson.

Revisorer: Ingg. Nils Linden och Ossian Jansson.

Revisorssuppleant: Fil. mag. Tor Wessman.

Åbo den 28. 2. 1941.

Ole Nynäs.

Möte — Kokous.

28. II. 1941.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets ordinarie möte den 28 febr. 1941. Närvarande voro 17 medlemmar jämte 4 studerande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordf. professor Qvist.

§ 1. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.

§ 2. Föredrogs årsberättelsen för åren 1939—1940.

§ 3. Upplästes revisionsberättelsen och beviljades décharge åt den avgående styrelsen.

§ 4. Till ny ordinarie medlem invaldes ing. Kyrill Buxhoeveden på förslag av prof. Qvist och mag. Nynäs samt till extra medlem ing. Evert Pasell på förslag av prof. Qvist och dr. Metzger.

§ 5. Bifölls ing. Arne Söderbloms anhållan om befrielse från ordförandeskapet på grund av bristande tid.

§ 6. Förrättades nyval av ordförande och viceordförande och utsågs härvid:

till ordförande: viceordföranden prof. Walter Qvist,

till viceordf.: styrelseledamoten ing. Nils Linden.

§ 7. Doktor Adolf Metzger höll ett föredrag om *cementpetrografi*. I anledning av föredraget yttrade sig prof. Qvist.

In fidem.

Ole Nynäs.

Möte — Kokous.

7. IV. 1941.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets möte den 7 april 1941. Närvarande voro 15 medlemmar och 4 studerande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordförande prof. Qvist.

§ 1. Att i sekreterarens frånvaro föra protokoll över mötet utsågs dr. A. Ringbom.

§ 2. Protokollet från föregående möte justerades.

§ 3. Till ny ordinarie medlem invaldes fil. mag. Folke Sundman på förslag av dr. Ringbom och mag. Nynäs.

§ 4. Professor Per Ekwall höll ett föredrag över *aerosoler*. I anledning av föredraget yttrade sig ing. Linden samt professorerna Qvist, Klingstedt och Salin samt föredragshållaren.

In fidem

A. Ringbom.

Möte — Kokous.

16. V. 1941.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets ordinarie möte den 16 maj 1941. Närvarande voro 14 medlemmar och 3 studerande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordf. prof. Qvist.

§ 1. Protokollet från föregående möte justerades.

§ 2. Professor Helge Aspelund höll ett föredrag om *insulin*. I anledning av föredraget yttrade sig professorerna Ekwall och Qvist samt föredragshållaren.

In fidem

Ole Nynäs.

Nyare framsteg inom kemoterapi.

Av

G. J. Östling.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets möte den 18 februari 1942.

Kemoterapi har till uppgift att studera inverkan på infektionssjukdomar av läkemedel med bekant kemisk konstitution eller eljes bestämda kemiska substanser. Den andra grenen av terapi vid infektionssjukdomar, immunoterapi, uppdelas i serumterapi och vaccinterapi. I det förra fallet gives patienten färdiga antikroppar mot de sjukdomen alstrande mikroorganismerna och deras toxiner genom att injicera blodserum från djur, vilka behandlats med ifrågavarande mikroorganismer. Vaccinterapi åter insprutar suspensioner av de dödade eller försvagade mikroorganismerna, vilka i kroppen utlösa och mobilisera de försvarskrafter kroppen förfogar över gentemot en sådan infektion. Här skapas således ett slags aktiv immunitet. De båda grenarna kemoterapi och immunoterapi kunna icke alltid helt skiljas åt, utan många problem äro för vardera på det intimaste sammankopplade.

Som skapare av den moderna kemoterapi kunna vi betrakta *Paul Ehrlich*. Alla kemister känna till hans systematiska studier av olika organiska arsenikföreningars inverkan på den mikroorganism, *Spirocheta pallida*, som är orsaken till den svåra sjukdomen syfilis. Dessa undersökningar ligga snart fyra decennier tillbaka i tiden och bedrevos tillsammans med en japansk forskare *Hata*. Vid sitt systematiska sökande kommo dessa forskare slutligen till en förening n:o 606, som visade minsta möjliga giftighet gentemot den mänskliga organismen samtidigt som den förmådde dräpa den sjukdomsalstrande spirillen. Så uppkom det kända läkemedlet salvarsan, vilket möjliggjort en rationell och framgångsrik syfilisterapi. Ehrlichs upptäckt av salvarsan gav ny fart åt forskningen. Tidigare kände man visserligen till kininets dödande inverkan på de hos malaria-patienter i blodet förefintliga protozoerna utan att detta dock gav upphov till några mera djupgående undersökningar av

huru andra kemiska ämnen eventuellt förhöllo sig till dessa malarians sjukdomsalstrare.

Stora triumfer har kemoterapi firat bl. a. i kampen mot den tropiska sömnsjukan, som framkallas av andra protozoer benämnda trypanosomer. Talrika trypanocida substanser hava sålunda framställts och funnit terapeutisk användning.

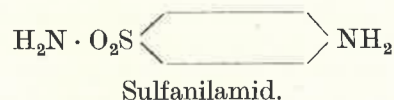
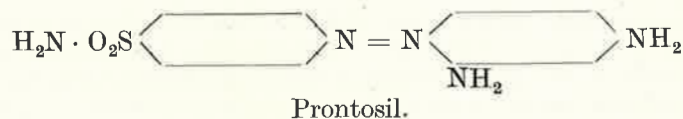
Även mot sjukdomar framkallade av bakterieinfektioner ha många kemiska substanser kommit till användning. Guld-föreningar, mest oorganiska, hava i rätt stor utsträckning använts bl. a. vid tuberkulos. Uppfattningen om denna guldterapi betydelse och värde är bland medicinarne växlande. För ett par årtionden sedan utfördes av *J. Morgenroth* vidlyftiga undersökningar över olika hydrerings- och substitutionsprodukter av kinin, vilka substanser visade sig äga särskilt in vitro en överraskande stor giftighet mot t. ex. pneumokocker, lunginflammationens sjukdomsbärare, och en del andra bakterier. Under rubriken alkaloidförädling har jag tidigare i Samfundet haft nöjet att beröra dessa substanser. Emellertid hava dessa hydrokininderivat icke vunnit någon större användning i terapi, närmast på grund av att de synas inverka oförmånligt på kroppens naturliga motkrafter för bekämpande av bakterieinfektionerna.

Redan länge har man uti särskilda akridinderivat funnit ett verksamt kemoterapeutikum. På uppmaning av *Ehrlich* undersöktes ett antal fuksinderivat i detta hänseende, och föreföll diklorparafuksin att vara särskilt verksamt mot trypanosomer. Vid framställning i större skala och enligt tillförlitligare metoder visade det sig dock att verkan berodde på en förorening av det först undersökta fuksinpreparatet genom akridinföreningar. De mest kända medicinskt använda akridinerna äro *trypoflavin*, och *rivanol*, vilka spela en stor roll som särdesinfektionsmedel. Det senare användes också mot amöbe-rödsot. Till akridinderivaten hör även det kända malariamedlet *atebrin*.

Att särskilda azoföreningar äro starkt bakteriedödande har länge varit bekant, och under de par senaste årtiondena ha talrika undersökningar lett till deras användning mot bakterieinfektioner. Bakterierna visa ju i allmänhet stark frändskap till olika färgämnen och man hoppades påfinna sådana färgämnen, som för bakterierna samtidigt skulle vara farliga gifter. Goda resultat ha t. ex. på denna väg uppnåtts vid behandling av olika bakterieinfektionssjukdomar i urinvägarna. Så är *pyridium*, β -fenylazo-2,6-diaminopyridinhydroklorid, och *neotropin*, 2-butoxypyridyl-5,5-azo-2,6-diaminopyridin, allmänt använda läkemedel vid dessa sjukdomar. Här må dock inflikas att på senaste tid en enklare kemisk substans, nämligen mandelsyra, visat sig vara ett utmärkt medel mot dessa infektioner särskilt av kolibakterier. Andra azofärgämnen ha visat sig

vara in vitro och vid djurförsök synnerligen verksamma mot flera av de vanligaste sjukdomsbakterierna utan att dock i den humana medicinen vinna något större burskap.

Ett synnerligen stort uppseende väckte de erfarenheter som gjordes av medicinaren *Domagk* i samarbete med ett par kemister vid I. G. Farbenindustrie. Redan 1932 hade dessa forskare konstaterat, att sulfonamidokrysoidin var synnerligen verksamt vid försök på streptokockinfekterade möss samtidigt som det för mössen ägde en låg toxicitet. År 1935 utbjöds denna rödfärgade förening, 4-sulfonamido-2',4'-diaminoazo-bensol, i marknaden under fantasinamnet *prontosil* Bayer samt en annan något mera komplicerad likartad azoförening, löslig i vatten och därför lämplig för injektion, under namnet *prontosil solubile*. *Domagk's* resultat kunde verifieras i olika länder, och läkemedelstypen fick snabbt det största förtroende. Redan året därpå eller 1936 kunde tvenne fransmän *Nitti* och *Bovet* påvisa att samma effekt kunde vinnas med enklare föreningar och slutligen att en av komponenterna i *prontosil*, nämligen sulfanilamid, hade samma verkan som *prontosil*. Vi anför här konstitutionsformlerna för *prontosil* och sulfanilamid eller som den ofta även benämnes sulfonamid:



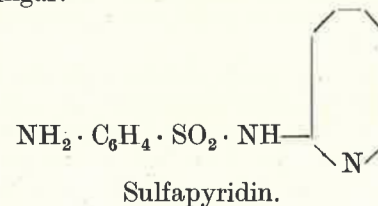
Sulfanilamiden upptogs genast i olika länder bland den medicinska arsenalen och utbjöds under olika fantasinamn. Allt sedan medlet av 1937 har sulfanilamiden under benämningen *antistrept* även tillsaluhållits t. ex. här i landet av *Medica* med ständigt växande åtgång. Sulfanilamiden är ett synnerligen effektivt medel mot alla slag av sjukdomar, som förorsakas av streptokocker, men visar sig även nyttig mot en mängd andra bakterier. Genom införande av olika substituenten i denna enkla förening ha talrika substanser prövats på sina baktericida egenskaper och många av dem redan vunnit stor medicinsk betydelse.

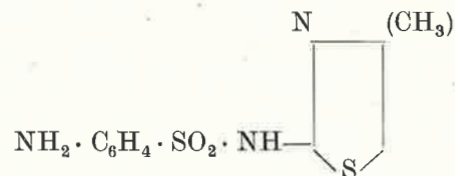
Sulfanilamiden acetyleras till en väsentlig del i organismen vid aminogruppen och acetylföreningen utsöndras genom urinen. Denna acetylförening visar vid djurförsök ingen kemoterapeutisk effekt, men om man acetylerar sulfanilamiden vid amidogruppen vinnes ett ämne som under olika fantasinamn användes

i medicinen och visat sig särskilt verksamt mot gonokocker, meningokocker och kolibaciller. Man har även kopplat ihop tvenne molekyler sulfanilamider under avlägsnande av en kväveatom samt infört alkyler i amidogruppen och härvid fått önskade egenskaper hos produkten. Det mest bekanta derivatet av sulfanilamiden är dock *sulfapyridin*. I maj 1938 meddelade den engelske forskaren *Whitby* första gången om goda resultat vid behandling av experimentell pneumokockinfektion hos möss med det nyframställda sulfapyridinet. Tre månader senare kunde ett par engelska kliniker anför utomordentliga resultat vid användande av ämnet mot lunginflammation hos människa, och det nya medlet började sitt segertåg genom alla länder. I vårt land har tabletter av sulfapyridin tillverkats sedan april 1939, och konsumtionen av detta läkemedel är stadd i ständig tillväxt. Redan vårt lilla land förbrukar årligen flere ton av dessa två kemoterapeutika, sulfanilamid och sulfapyridin. Större delen har importerats, men en del har även beretts i större laboratorieskala hemma.

Här må anföras exempel på vilket framsteg dessa kemoterapeutika anses utgöra vid t. ex. behandlingen av lunginflammation. Kininets och dess derivats kuperande inverkan på lunginflammationsprocesserna börjar man alltmer anse för tvivelaktig. En god verkan iakttog man vid behandling med olika slag av pneumokocksera. Men då det finnes många olika typer av pneumokocker, måste en sådan behandling alltid föregås av en komplicerad typbestämning av patientens pneumokocker för att man må kunna välja rätt serum. Dessutom finnes sådana sera icke att tillgå i alla länder, och behandlingen blir dyrbar. Jag lånar tal från en medicinsk statistik omfattande 2.156 fall av lunginflammation behandlade med sulfapyridin. Av dessa patienter dogo endast 67 eller 3,1 %. I vanliga fall har dödlighetsprocenten tidigare legat mellan 20 och 30 %. Sulfapyridinet synes vara verksamt mot alla de olika pneumokocktyperna. Dessutom visar medlet en synnerligen stor aktivitet gentemot gonokocker och har även i vårt land i stor utsträckning använts mot av dessa kocker förorsakade sjukdomar.

Tvenne andra derivat av sulfanilamid synas nu emellertid komma att allvarsamt tävla med sulfapyridinet. Dessa äro sulfatiazol och sulfametyltiazol. Här anføres strukturformeln för dessa föreningar:





Sulfatiazol och metylsulfatiazol.

Dessa tiazoler anses vara lika verksamma mot lunginflammation som sulfapyridin men påstås hava mindre biverkningar samt dessutom även vara verksamma mot andra bakterier särskilt stafylokocker. I vårt västra grannland användas de redan i stor utsträckning.

Man har således påvisat dessa sulfanilamidpreparats utomordentliga verkan, då det gäller behandling av sjukdomar som förorsakas av strepto-, stafylo-, gono-, meningo- och pneumokocker samt även av gasbrandbaciller. I Tyskland användes även ett derivat som anses särskilt verksamt mot anaeroba bakterier men vars sammansättning tillsvidare hemlighålles. Även mot många andra sjukdomar, också sådana som förorsakas av olika virusarter, dessa mellanting mellan bakterier och äggviteämnen, har man tyckt sig märka en gynnsam effekt vid behandling med dessa sulfonamidföreningar. Detta område bearbetas synnerligen intensivt och nya derivat framställas ideligen. Helt säkert kommer man att i framtiden påfinna ännu verksammare föreningar och även förbättrade behandlingsmetoder vid olika sjukdomar. Sulfonamidpreparaten hava även i stor utsträckning försökts som utvärtesmedel för direkt sårbehandling för att förebygga bakterieinfektion av sår och även för att läka redan inficerade sår. Så t. ex. har jag läst i en medicinsk tidskrift, att varje soldat i den engelska armén före slaget vid Dunkerque förseddes med 20 g sulfanilamid som fint pulver för att ifall av skada genast strö detta pulver i såret samt dessutom med tabletter av samma ämne med order att samtidigt svälja 2 g. Den brådstörtade flykten påstås ha verkat oförmånligen på iakttagelserna beträffande denna behandlingsmetods verkliga värde. I Tyskland torde användas en blandning av tvenne sulfonamidderivat, det ena det ämne jag tidigare omnämnde och som uppgives vara särskilt lämpligt mot anaerober. Det är särskilt infektion av såren med gasbrandbakterier, man sålunda vill förhindra.

Till sist må jag ännu försöka ge några glimtar av behandlingsmetoden med dessa sulfonamidpreparat. I allmänhet ges dessa in per os, men även insprutningar i vena eller i underhudsvävnaden förekommer. Då man per os intager en större dos, uppnås maximikoncentrationen i blodet vanligen efter 4 tim-

mar. Hos barn sker detta snabbare. Ämnena tränga i allmänhet lätt igenom alla kroppens vävnader med undantag av ben och fett. Vanligen avsköndras dessa ämnen ganska snart ur kroppen och till 85—95 % genom urinen. Det är mycket viktigt att för botande av infektionssjukdomar uppehålla en viss koncentration i blodet och man brukar gå ända upp till 10 och 15 milligram %. För ändamålet ha utarbetats känsliga och säkra analysmetoder, så att man med korta intervaller kan bestämma läkemedlets koncentration i blodet eller i urinen. Dessa äro förnämligast kolorimetriska eller fotometriska mätningar av färgämnen, som bildas genom diazotering av sulfonamiderna. Det är i allmänhet viktigt att företa behandlingen så tidigt som möjligt och med tillräckliga doser samt uppehålla den nödiga koncentrationen i blodet av läkemedlet under någon dag. En första behandling med små doser synes på något sätt tillvänja bakterierna till medlet ifråga, så att det sedan icke har lika god verkningsgrad.

Huru dessa ämnen verka är alltför föremål för många gissningar och teorier. De flesta sulfonamidföreningar visa in vitro en ganska ringa, ofta alls ingen inverkan på bakteriernas liv, tillväxt eller förökning. Däremot ha de in vivo på något sätt en stimulerande inverkan på kroppens avvärjande krafter. Man är mest böjd för att anse att sulfonamiderna angripa och skada de infekterande bakteriernas ytskikt och sålunda göra det lättare för blodets renhållningspoliser, fagocyterna, att angripa de kroppsfrämmande bakterierna. Möjligen verka de även på något annat sätt uppmuntrande på fagocytosen. Den allra senaste iakttagelsen ifråga om verkningsättet härstammar från I. G. Farbens vetenskapliga laboratorier och har i dagarna i Tyskland visats på film. Härvid användes ett exsudat från inficerade vita möss. Om mössen ej alls eller i otillräcklig mängd behandlats med sulfonamid derivat kunde man se att bakterierna rörde sig livligt och att fagocyterna höllo sig på aktningvärt avstånd för att slutligen gå under och dö på grund av det gift bakterierna avsköndrade. Helt annan bild fick man från djur, som behandlats med tillräckliga mängder sulfonamidpreparat. Man såg huru bakterierna nu rörde sig långsammare och huru fagocyterna vågade närma sig bakterierna och omslingrade dem med sina amöbarmar och helt enkelt åt upp dem, d. v. s. smälte dem under sin omfattning.

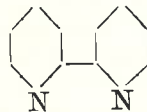
Verkningsättet må vara vilket som helst. Ett står emellertid fast, och det är att medicinen i dessa sulfonamidpreparat fått ett utomordentligt betydelsefullt hjälpmedel i kampen mot sjukdom.

Analytisk bestämning av extremt låga järnkonzentrationer med $\alpha=\alpha'$:dipyridyl.

av

Kurt Buch.

Den svaga organiska basen $\alpha=\alpha'$:dipyridyl



har med framgång använts för bestämning av järn i sådana vätskor, där detsamma plägar förekomma i lägsta koncentrationer såsom i naturliga vatten (*Müller*), i biologiskt material (*Hill*) m. m. En mera grundlig undersökning över egenskaperna hos detta reagens och betingelserna för dess användning i nämnda syfte har utförts av *L. M. N. Cooper* i samband med ingående studier över järnets förekomstsätt i vattnet, jämvikten mellan Fe(II)- och Fe(III)-ion, förekomsten av basiska ioner, komplexioner m. m. Hans erfarenheter om dipyridyl som Fe-reagens föreligga tillsvidare endast delvis i tryck. Om sina rön därutöver har han i privat meddelande på ett tillmötesgående sätt givit förf. del.

De hittills vunna erfarenheterna om metoden äro i huvudsak följande. Fe(II)-ion binder 3 molekyler dipyridyl till en djupt rödfärgad koordinationsförening av hexamintyp $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{++}$, sannolikt med kväveändarna vända mot centralatomen. Färgen är så stark, att en Fe-halt om 2 mg/m³ kan fastställas med tillfredsställande säkerhet. Komplexen är enl. uppgift stabil inom pH-området 3.5—8.5. *Cooper* har jämväl utfört en approximativ bestämning av dipyridylens tvänne dissociationskonstanter, $K_1 = 1 - 2 \cdot 10^{-10}$, $K_2 \sim 10^{-14}$. Då enligt honom i koordinationsföreningen ingå de odissocierade dipyridylmolekylerna och icke dess ioner, följer därav att i sur miljö, där

föreningen åter föreligger som salt, den fria basens koncentration kan bliva så låg, att komplexbildningen blir ofullständig eller i starkare sur lösning helt uteblir. Erfarenheter, som tyda på sådana förhållanden ligga uppenbarligen till grund för den anförda uppgiften om pH \sim 3.5 som undre gräns för komplexens stabilitet. En övre gräns sättes för stabiliteten på grund av uppkomsten av svårslöslig Fe(OH)₂ i alkalisk miljö.

Enligt äldre uppgifter är det endast Fe(II)-ion, som bildar en färgad komplex med dipyridyl. Likväl meddelar *Cooper*, att även Fe(III)-ion ger röd färg, ehuru betydligt svagare. I alla fall synes det för bestämning av Fe(III)-järn vara nödvändigt, att med lämpliga reduktionsmedel överföra det i Fe(II)-form.

För att gestalta dipyridylförfarandet till en fullt tillförlitlig och fullständig metod, omfattande såväl två- som trevärd Fe-ion och helst även organiskt bundet järn erfordras ännu utredningar om särskilda förhållanden främst följande: 1) fastställande av, i vilken mån relationen mellan komplexens koncentration och färgstyrka följer *Beer-Lamberts* lag, 2) utredning om under vilka teoretiska betingelser järnet kan bringas så fullständigt som möjligt in i komplexen, 3) undersökning om det 3-värda järnets komplexbildning med samma agens, men framför allt om bästa sättet att så fullständigt som möjligt reducera 3-värdt järn till 2-värdt. 4) För att hålla undersökningsvätskan vid ett bestämt pH buffrade *Cooper* densamma med NH₄-acetat. Emellertid är det möjligt, att bufferttillsats och överhuvud neutrala salter utöva inverkan på komplexfärgen, vilket måste utredas. Dessa frågor skola i det följande behandlas såväl experimentellt som teoretiskt. Dessutom återstå ännu spörsmål, vilka äro tekniskt svåra att bemästra och för den skull tillsvidare fått anstå, bland dem överföringen av organiskt bundet järn i komplexen, vilket enl. *Coopers* förmenande knappast synes kunna ske utan föregående rigorös förstörelse av den organiska substansen. I samband med dessa analytiska undersökningar har *Cooper* även underkastat prövning en annan dipyridylet nära stående bas tripyridyl, vilken med Fe(II) torde giva en ännu starkare färgad komplex än föregående. Dess jämviktsförhållanden äro emellertid mera komplicerade och mindre kända. En särskild undersökning av dessa skulle dock besitta även praktiskt värde.

Experimentellt.

I syfte att belysa ovan framlagda frågor företogs optisk undersökning av ett antal med dipyridyl försatta järnsaltlösningar, såväl Fe⁺⁺ som Fe⁺⁺⁺ under varierande betingelser. Preparaten framställdes och mätningarna utfördes under ledning av förf.

av stud. *L. Wikström* som specialarbete. Som optiskt mätning-instrument användes Pulfrichs »Stufenphotometer», som lämp-ligt färgfilter användes grönt kvicksilverljusfilter Hg 546. Under-sökningsvätskan upptogs i 50 resp. 250 mm kyvetter. Den andra kyvetten innehöll städse dest. vatten. En stor del av undersökningsvätskorna undersöktes även i avs. å pH, som bestämdes med en *Beckman* glaselektrod-pH-mätare, laboratorie-modell. Följande standard järnsaltlösningar användes: 1) Fe(II)-ammonium sulfat (Mohrs salt), Fe-halt 100 mg/l, försatt med 4 cm³ 4-n HCl per ltr. Från denna lösning utspäddes till halterna 10, 5 resp 1 mg/l. 2) Fe(III)-ammonium-sulfat, Fe-halt 100 mg/ltr + 4 cm³ 4-n HCl per ltr. 3) En serie utfördes med en lösning, erhållen genom att i överskott av konc. HCl upplösa 215.5 mg *Mercks ferrum metallum pulveratum »pro analysi»*, vars järnhalt dessutom särskilt kontrollerades. Dessutom tillsattes 50 cm³ mättad hydrazinsulfatlösn. Det hela utspäddes till 2 ltr, Fe-halt 106,2 mg/ltr. Denna utspäddes ytterligare till 1/10. α : α' -dipyridyllösning 1/4 %, erhölls genom upplösning av 250 mg av ett preparat från Dr *Th. Schuchardt* Görlitz + 5 cm³ 4-n HCl till 100 cm³. Detta reagens användes mest i utspädningen 1 : 100. Undersöknings-vätskans dipyridylkoncentration var då 16 · 10⁻⁵ mol/ltr. Fe-koncentrationerna varierades mest mellan 0,5 och 0,01 mg/l. För den högsta använda koncentrationen var förhållandet mmol dipyridyl : mg-atom Fe c:a 9 : 1. Reducerande vätskor: 10 % Na₂SO₃. *Mercks »pro analysi»*, denna lösning förnyades ofta, 10 % hydroxylamin samt mättad hydra-zinsulfatlösning, omkristalliserade preparat. Buffertlösninga r: Ammoniumacetat 4-n, till lösningen fogades 7 drop-par toluol pro 1/2 ltr, citronsyra 0,1 molar och Na₂HPO₄, 0,2 molar. För approximativ pH-inställning användes 0,1 n HCl och 0,1-n NaOH.

Beträffande undersökningsvätskornas beredning och mät-ningarnas verkställande må anföras, att reduktionsmedel, när det användes fick inverka under c:a ett dygn. Först därefter tillsattes dipyridyl och till sist neutraliserades med NaOH till önskat pH. Vid försök i mera alkalisk miljö uteblev rödfärg-ningen i fall lut tillsattes före reagenset, varav följer, att om en röd färg uppkom vid omvänt förfarande, denna ingalunda behövde ange hela järnmängden. Om lösningarnas pH inställdes med buffert, tillsattes även denna till sist. Alla under arbetet använda glaskärl voro av Jena glas (Schott-Scholl). Glaskär-len rengjordes med krom-svavelsyra och behandlades därefter under minst ett dygn med nyberett bromvatten. Mätningarna verkställdes så, att först gjordes 5 avläsningar och efter det lös-ningarna bytt plats ånyo 5 avläsningar. Av alla dessa togs medeltalet.

Ljusabsorption och pH.

De första serierna ljusabsorptionsmätningar utfördes med Fe(II)-lösningar av olika koncentration i syfte att utröna sam-bandet mellan denna och ljusabsorptionen. Resultaten voro dock rätt ojämna, vilket föranledde till att sedermera bestämma jämväl pH-värdet och först granska ljusabsorptionsvärdena med hänsyn till dettas inverkan. Dessa mätningar äro samman-ställda i tab. 1, innehållande 7 serier med olika preparat och Fe-halt. De båda kolumnerna innehålla värden på extinktions-koefficienten resp. pH. De första serierna utfördes med Fe(II)-lösningar utan tillsats av reduktionsmedel (i tab. benämnda

Tabell 1.

Extinktionskoefficienter vid olika pH

Ext.k.	pH	Ext.k.	pH	Ext.k.	pH
0,5 mg/l ored. Fe ^{••}		0,32 mg/l ored. Fe ^{••}		0,05 mg/l ored. Fe ^{••}	
0,0082	2,16	0,0053	2,23	0,0077	3,07
0,0260	2,35	0,0392	2,80	0,0069	3,17
0,0635	2,82	0,0438	2,99	0,0074	3,28
0,0639	2,96	0,0466	3,01	0,0073	3,80
0,0641	3,13	0,0451	3,50	0,0062	6,60
0,0642	3,13	0,0426	5,12	0,01 mg/l ored. Fe ^{••}	
0,0643	3,53	0,0324	7,00	0,0021	3,34
0,0584	4,91	0,0013	10,30	0,0020	5,99
0,0442	9,10	0,5 mg/l red. Fe ^{••}		0,0017	6,67
0,0105	10,50	0,2 mg/l ored. Fe ^{••}		0,505 mg/l red Fe ^{••}	
0,0044	11,60	0,0490	2,55	0,0181	
0,0069	2,38	0,0503	2,60	0,0525	2,65
0,0278	2,80	0,0555	2,80	0,0562	4,83?
0,0288	3,13	0,0578	3,01	0,0597	5,19
0,0261	5,50	0,0567	3,33	0,0549	5,88
0,0092	9,50	0,0547	4,05	0,0537	6,20
0,0006	10,50	0,0534	6,39	0,0535	6,87
		0,0523	6,94	0,0466	7,21
		0,0494	7,22		

»reducerad Fe^{••}»). Sedermera tillsattes Na₂SO₃ 10 % lösn., 2 cm³ vid totalvol. 50, resp. 10 cm³ vid totalvol. 250 cm³. För-utom serierna med Fe(II)-salt innehåller tab. 1 även en med Fe(III)-salt, som reducerats. Resultaten återgivas grafiskt i fig. 1.

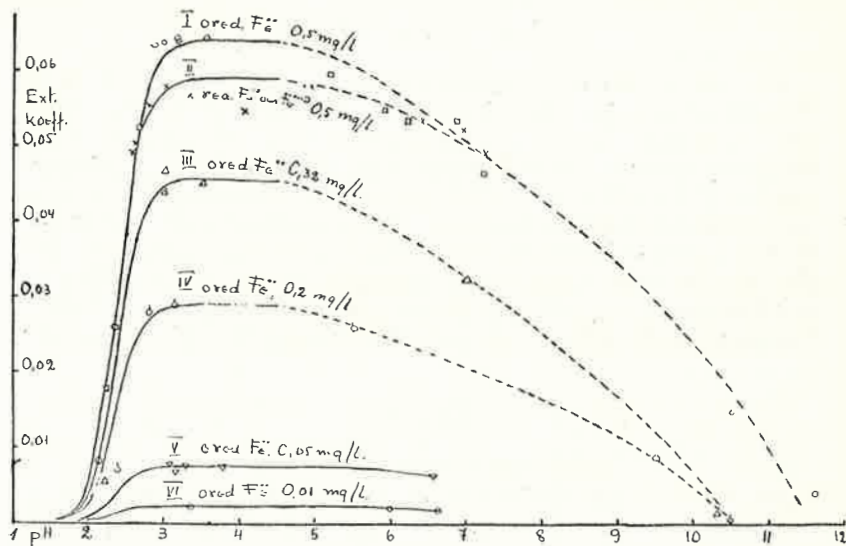


Fig. 1.

Kurvornas förlopp bekräftar i stort sett *Coopers* ovan angivna pH-gränser, innanför vilka Fe-bestämningen bör ske. De utdragna s-formiga delarna av resp. kurvor hava beräknats teoretiskt (se teoretiska avsnittet) med stöd av *Coopers* angivna värde på dipyridylbasens 1:sta dissociationskonstant och av förf. beräknad sönderfallskonstant för dipyridylkomplexen på basen av de mätningsvärden, som ligga på den uppstigande branschen och under förutsättning av den genom de nedan anförda mätningarna påvisade proportionaliteten mellan det komplext bundna järnets koncentration och extinktionskoefficienten. Inom detta område ända till $\text{pH} \sim 3$ är alltså järnet endast delvis komplext bundet. Från $\text{pH} 3$ till inemot 5 ingår praktiskt allt Fe i komplexen, som antydes genom övergången till det horisontala förloppet. I mera alkaliska områden avtaga extinktionsvärdena, ehuru mycket oregelbundet. Komplexen blir här instabil. Den exakta undre pH-gränsen för metodens användning för olika pyridyltillsatser kan utläsas ur tab. 7 sid. 37. De teoretiska kurvförloppens goda överensstämmelse med sifferresultaten ställer den teoretiska förklaringen utom allt tvivel. Härom närmare i det teoretiska avsnittet. Större svårigheter bereder tydningen av de fallande värdena inom det streckat angivna kurvförloppet. De starkt strödda värdena utvisa, att man egentligen ej kan tala om något bestämt förlopp d. v. s. om något siffermässigt beroende mellan pH och ext.-koefficienten. Vad vi till förklaring kan inhämta ur *Coopers* o. a. forskares arbeten är följande. Ur bestämningar av

ferrohydroxidens löslighet inom pH-området 6—9, utförda av *Kriukow* och *Awsejewitsch* 1933 erhöles dessa forskare som värde för löslighetsprodukten: $2,3 \cdot 10^{-14}$ i god överensstämmelse med ett medelvärde, som av *Cooper* beräknats ur ett antal äldre bestämningar, = $1,8 \cdot 10^{-14}$. Beräkna vi härur mätningskoncentrationen för Fe^{2+} -ionen vid olika pH, så finna vi, att den när här undersökta lösningars Fe-koncentrationsområde först vid ett så alkaliskt pH-område som mellan 9—10, som av följande sammanställning framgår, beräknad ur *Kriukow* och *Awsejewitsch* värde.

pH	6	7	8	9	10	11
Mättn.konc. av Fe^{2+}	400	4	0.04	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-8}$ mol/l

De funna låga extinktionsvärdena för det mest alkaliska gebitet bero alltså utan tvivel på utfällning av $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Emellertid hava vi betydligt sänkta extinktioner ända ned till ett pH-värde av inemot 5. Här beror komplexens sönderfall på oxidation av $\text{Fe}(\text{II})$ till $\text{Fe}(\text{III})$ tydligen i alla de fall, där en sådan oxidation varit möjlig d. v. s. hos de serier, vilka ej varit försedda med reduktionsmedel. (Kurvorna 1 samt 3—6). I en tabell över maximala (mättnings-)koncentrationer av olika bindningsformer av upplöst järn i jämvikt med varandra anger *Cooper* ((2) p. 305) som gränskoncentration för Fe^{2+} -ion vid $\text{pH} = 8$, $\text{Fe}^{2+} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ samt $\text{pH} = 6$, $\text{Fe}^{2+} = 4 \cdot 10^{-5}$, motsvarande c:a $2 \cdot 10^{-6}$ mg Fe^{2+} /ltr. Emellertid finna vi att även samtliga värden, som ligga till grund för kurvan II, vilka reducerats med Na_2SO_3 , inom pH-området 5,8—7,2 äro nedsatta, mera ju alkaliskare lösningen är. Orsaken till komplexens sönderfall hos dessa lösningar är svår att angiva. Som empiriskt resultat av dessa undersökningar framstår i alla fall nödvändigheten att vid Fe-bestämning hålla sig inom något trängre pH-gränser än *Cooper* ursprungligen angivit, i synnerhet som han även själv erkänner, att han ej känner sig säker på Fe-bestämningar, utförda vid så alkaliskt pH som upp till 8. Vi kunna fixera det tillåtliga området till c:a 3—5.

Ljusabsorption och Fe-halt.

a) ferrosaltlösningar.

Sedan betydelsen av pH utretts, skreds till undersökning av relationen mellan ljusabsorption och Fe-koncentration. Genom tillsats av NaOH till de ursprungligen sura lösningarna tilldelades dessa ett mellan 3 och 5 liggande pH-värde, dock så, att inom varje enskild serie pH-gränserna lågo närmare intill varandra, i avsikt att se, huruvida med ett större siffermaterial

även inom detta pH-område möjligen kunde skönjas ett pH-beroende. En serie utfördes med tillsats av NH_4 -acetat som buffertsubstans och en med en citronsyre-fosfat buffertblandning. Sistnämnda gav dock starkt nedsatta extinktionsvärden, uppenbarligen beroende av komplexbildning med citronsyran. De första med Fe(II) -salt utförda serierna bekräftade den väntade lineariteten mellan extinktionskoefficient och koncentration, åtminstone inom det använda koncentrationsområdet. Men fortfarande rådde en viss ojämnhet såtillvida som dubbelprov inom samma serie sinsemellan stämde väl överens, men kunde avvika avsevärt från prov med samma Fe -halt från andra serier. Detta visade sig, såsom redan omnämnts, uppenbarligen bero på att lösningarna under väntetiden hunno oxideras, varför vidtogs åtgärden att omsorgsfullt utkoka allt för beredning av lösningarna använt vatten och dessutom förse samtliga lösningar oberoende av om Fe(II) eller Fe(III) -salt med reduktionsmedel. Härefter erhöles bättre reproducerbara resultat. De största avvikelserna uppgingo dock till omkr. 10 % vid halter om 0,5 mg/ltr. Större noggrannhet är med dessa låga koncentrationer svår att ernå ehuru inom samma serie avvikelserna mest ej överstego 2 %. I tabell 2 äro sam-

Tabell 2.

Ferrosaltlösningar med tillsats av Na_2SO_3

Fe mg/l	Ext.k.	pH	Fe mg/l	Ext.k.	pH	Fe mg/l	Ext.k.	pH
Ser. 1, tot. vol. 50 cm ³ reagens 0,5 cm ³ 10 % Na_2SO_3 2 cm ³			Ser. 2, tot. vol. 250 cm ³ reagens 2,5 cm ³ 10 % Na_2SO_3 10 cm ³			Ser. 3, tot. vol. 50 cm ³ reagens 0,5 cm ³ 10 % Na_2SO_3 2 cm ³		
0,505	0,0597	5,19	0,100	0,0167	5,13	0,500	0,0587	3,20
0,505	0,0562	4,83	0,060	0,0113	5,37	0,400	0,0492	3,30
0,404	0,0418	4,96	0,040	0,0092	5,42	0,300	0,0367	3,42
0,303	0,0328	5,14	0,020	0,0071	5,43	0,200	0,0301	3,85
0,202	0,0257	4,99	—	—	—	—	—	—
Serie 4 tot. vol. 50 cm ³ , reagens 0,5 cm ³ , 10 % Na_2SO_3 2 cm ³ , 4n- NH_4 -acetat 1 cm ³								
0,505	0,0547	4,25	0,343	0,0390	4,29	0,263	0,0293	4,30
0,404	0,0469	4,28	0,303	0,0346	4,28	0,202	0,0256	4,28
0,404	0,0482	4,75	0,303	0,0364	4,71	—	—	—

manförda 4 olika försöksserier med Fe(II) -saltlösning och Na_2SO_3 -tillsats. Grafiskt återgivas de i fig. 2. Serien 4 (kurvan III) är buffrad med NH_4 -acetat. Den sammanfaller till

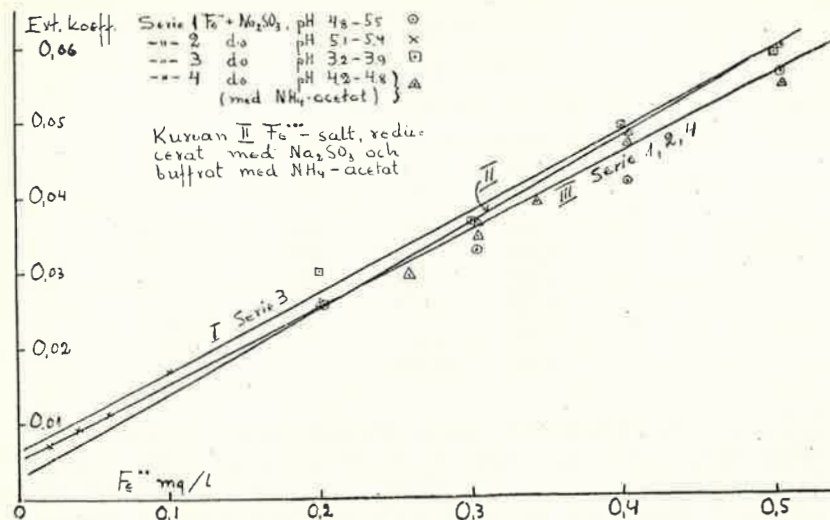


Fig. 2.

förloppet med serierna 1 och 2. Alla tre ligga inom ungefär samma pH-område, något alkaliskare än serien 3 kurva I. Sistnämnda ligger något högre än de tre övriga. Huvudskillnaden ligger i nollpunktsläget, som överhuvud är svårt att fixera utan blindprov. I senare serier utfördes därför även mätningar med sådana. Huruvida den lilla skillnaden i vinkelkoefficientens värde hos kurvorna I och III, vilka ju också representera en viss skillnad betr. pH-området, verkligen kan tillskrivas pH, kan högeligen ifrågasättas, i synnerhet som värdena för serien faktiskt ligga närmare intill kurvan I och nästan lika väl hade kunnat införlivas med denna. NH_4 -acetatet synes icke utövat något eget inflytande, däremot snarare natriumsulfiten, vilket framgår vid jämförelse av maximalläget av kurvorna I och II fig. 1, som vardera representera samma Fe -halt men den förra ntan, den senare med tillsats av Na_2SO_3 . Till kurvan II, som återger resultaten av senare anförda mätningar med reducerat Fe(III) -salt återkomma vi senare. Ännu må omnämnas en här ej anförd serie med FeCl_2 , framställd genom upplösning av ferrum pulverisatum i HCl och försedd med en tillsats av hydrazinsulfat. Förloppet sammanföll praktiskt med kurvan II.

b) ferrisaltlösningar

Såsom redan nämnades, hade Cooper funnit att även Fe(III) -ioner giva rödfärg med dipyridyl. Försöksserien i tabell 3,

Tabell 3.

Oreducerad Fe(III)-lösn.

Tot. vol. 50 cm³ reag. 0,5 cm³

Fe ⁺⁺⁺ mg/l	Ext.k.	pH
0,500	0,0455	3,36
0,400	0,0388	3,24
0,300	0,0299	3,45
0,200	0,0210	3,30
0,500	0,0428	2,81
0,400	0,0368	2,81

kurvan V fig. 3 bekräftar detta. Färgstyrkan är t. o. m. avsevärd, endast ca 25 % svagare än Fe(II)-salternas. Nästan kunde man bestämma 3-värd järn direkt utan att överföra det till tvåvärd. Med detta sakförhållande är förbundet den olägenheten att Fe(II)-halten hos en till undersökning föreliggande vätska icke kan bestämmas skilt för sig, utan påverkas resultatet städse av Fe(III), vars närvaro väl i praktiken knappast någonsin helt saknas. Exakt kunna vi alltså bestämma endast summan av Fe⁺⁺ och Fe⁺⁺⁺-ioner, men förutsättning härför är ytterligare att vi äro i besittning av ett effektivt reduktionsmedel, som bevisligen förmår kvantitativt överföra allt Fe(III) till Fe(II).

Försök med olika reduktionsmedel.

För överföring av Fe(III) till Fe(II)-salt prövades följande reduktionsmedel: natriumsulfit, hydrazinsulfat, natriumditionit, hydroxylamin och zinkstoft i sur lösning. Av dessa utmönstrades zink omödelbart, sedan konstaterats, att efter behandling därmed ingen röd färgning visade sig. Uppenbarligen bildar även zink med dipyridylet en komplex, som är ofärgad. Natriumditionitet visade sig även olämpligt, enär det vid reduktionen avskiljer svavel. Detsamma kunde visserligen avfiltreras, men medförde därmed en olämplig komplikation. Dessutom voro ljusabsorptionsvärdena hos den filtrerade lösningen lägre än hos obehandlade Fe(III)-lösningar. Resultaten av de utförda försöken äro sammanställda i tab. 4 (med Na₂SO₃) och tab. 5 (de övriga reduktionsmedlen), jfr även fig. 3. I denna äro inritade endast värden, vilkas pH ligga mellan 3 och 5.

Om mätningsresultaten kan följande sägas. Samtliga kurvor skära ordinatan ovanom nollpunkten, hydrazinsulfatet mera än de övriga, som nära nog sammanfalla på ordinatan. Några mätningar med blindprov gävo även positivt värde. Vid meto-

Tabell 4.

Ferrisaltlösningar, reducerade med Na₂SO₃

Fe ⁺⁺⁺ mg/l	Ext.k.	pH	Fe ⁺⁺⁺ mg/l	Ext.k.	pH	Fe ⁺⁺⁺ mg/l	Ext.k.	pH
Ser. 1, tot. vol. 50 cm ³ reagens 0,5 cm ³ 10 % Na ₂ SO ₃ 2 cm ³			Ser. 3, tot. vol. 50 cm ³ reagens 0,5 cm ³ 10 % Na ₂ SO ₃ 2 cm ³			Ser. 4, tot. vol. 50 cm ³ reag. 0,5 cm ³ , Na ₂ SO ₃ 2 cm ³ 4n. NH ₄ -acetat 1 cm ³		
0,500	0,0567	3,33	0,500	0,0596	3,22	0,485	0,0572	4,93
0,500	0,0578	3,01	0,500	0,0604	3,49	0,485	0,0563	4,85
0,500	0,0555	2,80	0,500	0,0604	3,26	0,485	0,0565	4,76
Serie 2			0,500	0,0608	3,50	0,485	0,0571	4,68
			Tot. vol. 250 cm ³ reag. 2,5 cm ³ , Na ₂ SO ₃ 10 cm ³			0,291	0,0356	4,84
0,500	0,0602	3,31	0,100	0,0145	3,02	0,330	0,0398	4,73
0,500	0,0591	3,34	0,100	0,0148	3,21	0,253	0,0315	4,71
0,500	0,0562	3,38	0,100	0,0154	4,65	0,194	0,0274	4,71
0,500	0,0612	3,43	0,100	0,0154	4,65	Tot. vol. 250 cm ³ reag. 2,5 cm ³ Na ₂ SO ₃ 10 cm ³		
0,500	0,0577	3,43	0,050	0,0109	4,50	0,097	0,0134	4,86
0,400	0,0497	3,49	0,020	0,0064	4,45	0,061	0,0088	4,88
0,300	0,0386	2,85	0,000	0,0035	5,49	0,000	0,0025	4,86
0,200	0,0277	2,97	0,000	0,0042	3,41			
0,200	0,0326	3,39	—	—	—			
0,100	0,0126	2,97						

Tabell 5.

Ferrisaltlösningar, reducerade med olika agens.

cm ³ red. medel	Fe ⁺⁺⁺ mg/l	Ext.k.	pH	cm ³ red. medel	Fe ⁺⁺⁺ mg/l	Ext.k.
Ser. 1. hydrazinsulfat Tot. vol. 50 cm ³ , reagens 0,5 cm ³				Ser. 2 hydroxylamin Tot. vol. 50 cm ³ , reag. 0,5 cm ³		
2	0,500	0,0608	3,22	0,5	0,490	0,0508
5	0,484	0,0583	3,04	0,5	0,196	0,0204
5	0,388	0,0532	3,52	0,5	0,098	0,0112
2	0,300	0,0407	3,16	2,0	0,477	0,0452
2	0,100	0,0195	3,07	1,0	0,486	0,0458
2	0,050	0,0157	3,07	Ser. 3, Na-ditionit 10 % Tot. vol. 51 cm ³ , reag. 0,5 cm ³		
Tot. vol. 250 cm ³ , reag. 2,5 cm ³				0,5	0,980	0,0944
10	0,010	0,0040	7,48	0,5	0,490	0,0362
10	0,050	0,0138	2,96	0,5 ¹⁾	0,196	0,0134
1) Tot. vol. 52,5 cm ³				0,5 ²⁾	0,098	0,0090
2) Tot. vol. 51,5 cm ³						

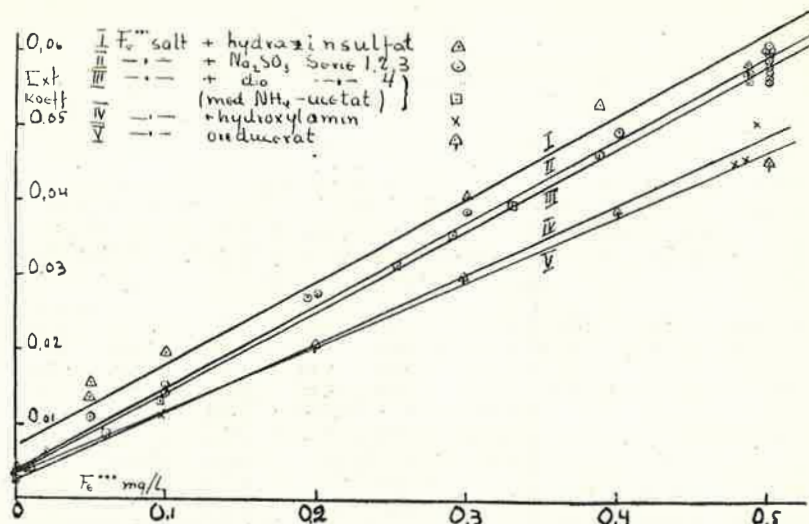


Fig. 3.

dens användning i praktiken blir det således önskvärt att städe säkerställa det analytiska värdet av en optisk undersökning genom blindprov, i synnerhet om det blir fråga om koncentrationer understigande 0,1 mg/ltr.

Hydrazinkurvan förlöper parallellt med övre Na₂SO₃-kurvan. Beaktas, att som mått för Fe-halten bör räknas det funna extinktionsvärdet med avdrag av nollpunktsvärdet, äro resultaten med hydrazin alltså identiska med natriumsulfit (övre kurvan). Serierna 1, 2 och de högre halterna i 3 med sulfit ligga inom pH-området 3,0—3,5. De representeras av kurvan II. Serien 4 med sulfit och stödd med NH₄-acetat, representerad av kurvan III, ligger inom pH-området 4,6—4,9. Huruvida den obetydliga skillnaden mellan kurvförloppen hos II och III skall tillskrivas NH₄-acetatet eller pH-skillnaden kan ej avgöras. Hos ferrosalterna observerades samma sak. Där var emellertid en NH₄-acetatverkan icke påvisbar. Beakta vi att endast vinkelkoefficienten är avgörande, finna vi att skillnaden mellan kurvorna I och III fig. 2 är praktiskt identisk med skillnaden mellan II och III fig. 3. Den borde alltså tillskrivas pH-inverkan. Men även i fig. 3 utplånas skillnaden ifråga om de lägsta halterna liksom hos de originala Fe⁺⁺-salterna. En i praktiken beaktansvärd betydelse representera dessa differenser emellertid ej, så framt iakttages, att undersökningsvätskor och kalibreringsvätskor städe behandlas på samma sätt. De jämnaste värdena erhöles i serien med NH₄-acetat. Dennes kurva är inritad jämväl i fig. 2 bland de originala Fe⁺⁺-

mätningarna. Ur jämförelsen med dessa framgår att Fe(III)-salt reducerat med hydrazin- eller Na₂SO₃ ger praktiskt samma resultat som Fe(II)-salt, behandlat med sulfit, varigenom alltså framgår att reduktionen med sulfit eller hydrazin synes vara praktiskt fullständig. Reduktionen med hydroxylamin utfördes genom att försätta 50 cm³ lösn. med 0,5 cm³ 10 % NH₂OH och koka i 5 min. tid. Reagenset tillsattes sedan efter 20 min. Som av fig. synes, ligga värdena endast obetydligt ovanom det oreducerade Fe(III)-saltets, vadan detta agens alltså var otillfredsställande.

Theoretiska betraktelser, dipyridylkomplexens sönderfallskonstant.

Ovan anförda mätningar giva en empirisk grundval för valet av de betingelser, under vilka Fe-bestämningar med dipyridyl böra göras. För att giva rönen det nödiga teoretiska stödet, företogs en undersökning av jämviktsförhållandena för de reaktioner, som ligga till grund för metoden. Med tillhjälp av den del av siffermaterialet, som var därtill egnat, gjordes ett försök att approximativt beräkna Fe-dipyridylkomplexens sönderfallskonstant. Då beräkningen förutsätter kännedom jämväl av dipyridylbasens dissociationskonstanter och av dem förfogades endast över närmevärden, var givetvis en skärpning av försöksnoggrannheten för nämnda syfte överflödig. 2:dra dissociationskonstanten har i de nedan följande kalkylerna negligerats. Vi införa följande beteckningar för de molekyl- och ionslag, som ingå i en lösning av Fe(II)-salt, försatt med dipyridyl:

Koncentrationen av den odissocierade dipyridylbasen c_{PyOH}
 » » » primära ionen c_{Py}
 » » » Fe-dipyridylkomplexen c_{FePy}

1) Totala dipyridylkonc.: $c_{\Sigma Py} = c_{PyOH} + c_{Py} + 3 c_{FePy}$
 Konc. av fria Fe⁺⁺-ioner c_{Fe}
 » » komplext bundet Fe $c_{Fe_k} = c_{FePy}$

2) Totala järnkonzentrationen $c_{\Sigma Fe} = c_{Fe} + c_{FePy}$
 Jämvikten mellan dipyridylbasen och dess ioner för första diss.-steget enligt massverkn.-lagen uttryckes genom

3) $\frac{c_{Py} \cdot c_{OH}}{c_{PyOH}} = K_{Py} = 1 - 2 \cdot 10^{-10}$ (L. H. C. Cooper)

eller då $c_{OH} \cdot c_H = Kw = 10^{-14}$

4) $\frac{c_{Py}}{c_{PyOH} \cdot c_H} = \frac{K_{Py}}{Kw} = 1 - 0,5 \cdot 10^{+4} = K_s$

Ersättes c_{Py} i ekv. 4 med det värde, som erhålles ur ekv. 1 och upplöses i avs. å c_{PyOH} , erhålles

$$5) \quad c_{PyOH} = \frac{c_{\Sigma P} - 3 c_{FePy_3}}{K_s c_{H^+} + I}$$

jämvikten mellan komplexen och dess sönderfallsprodukter regleras av likheten

$$6) \quad \frac{c_{Fe} \cdot c_{PyOH}^3}{c_{FePy_3}} = K_c$$

Insättes i st. f. c_{Fe} dess värde fr. ekv. 2, erhålles

$$7) \quad \frac{c_{FePy_3}}{c_{\Sigma Fe}} = \frac{c_{PyOH}^3}{c_{PyOH}^3 + K_c}$$

Det viktigaste för oss är att utreda, under vilka förhållanden järnet föreligger möjligast fullständigt i komplext bundet tillstånd d. v. s. under vilka förhållanden »komplexbildningsgraden»

$$\frac{c_{Fe_k}}{c_{\Sigma Fe}} \text{ eller } \frac{c_{FePy_3}}{c_{\Sigma Fe}} = I$$

Insättes värdet för c_{PyOH} fr. ekv. 5 i ekv. 7 erhålles

$$8) \quad \frac{c_{FePy_3}}{c_{\Sigma Fe}} = \frac{(c_{\Sigma Py} - 3 c_{FePy_3})^3}{(c_{\Sigma Py} - 3 c_{FePy_3})^3 + K_c (K_s c_{H^+} + I)^3}$$

Betecknas »komplexbildningsgraden» med α och upplöses ekv. 8) i avs. å K_c erhålles

$$9) \quad K_c = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \cdot \frac{(c_{\Sigma Py} - 3 c_{FePy_3})^3}{(K_s c_{H^+} + I)^3}$$

Då de optiska mätningarna givit till resultat proportionalitet mellan extinktionskoefficient och dipyridylkomplexens koncentration c_{FePy_3} resp. det komplext bundna järnets koncentration c_{Fe_k} och vidare framgått, att allt järn är komplext bundet inom pH-området 3—5, representera extinktionsvärdena inom detta pH-område alltså hela järnmängden $c_{\Sigma Fe}$ och de lägre extinktionsvärdena på ett pH-område < 3 den andel därav, som är komplext bunden. Betecknas den förra $\Sigma \epsilon$ och det vid ett bestämt pH (< 3) funna extinktionsvärdet ϵ blir alltså komplexbildningsgraden vid sistnämnda pH:

$$10) \quad \frac{c_{FePy_3}}{c_{\Sigma Fe}} = \alpha = \frac{\epsilon}{\Sigma \epsilon}$$

För att kunna beräkna K_c enl. ekv. 9 erfordras alltså kännedom av α vid ett pH < 3 , allra hälst vid ett sådant pH, där extinktionsvärdet ϵ är ungefär hälften av det för samma totala Fe-halt funna $\Sigma \epsilon$ vid pH mellan 3 och 5. Därförutom erfordras givetvis kännedom av pH, den totala tillsatta Fe-mängden $c_{\Sigma Fe}$ och den totala tillsatta dipyridyl mängden $c_{\Sigma Py}$ samt dessutom dipyridylbasens dissociationskonstant, som ingår i K_s . Det andra diss.-steget kan lämnas obeaktat.

I vårt siffermaterial ingår tyvärr endast ett fåtal för denna beräkning väl egnade observationer, då inställning på ett lämpligt pH, såsom även framgår av kurvans förlopp i fig. 1, är rätt vanskligt. Ur det anförda materialet uttogs i följande tabell anförda 6 observationer för beräkning av K_c . Då Cooper för K_{Py} anför två gränsvärden $1-2 \cdot 10^{-10}$ har även för K_c uträknats tvänne motsvarande gränsvärden.

Tabell 6.

N:o	ϵ	$\Sigma \epsilon$	α	pH	$c_{\Sigma Fe}$	$c_{\Sigma Py}$	K_{c_1}	K_{c_2}
1	0,0392	0,0452	0,87	2,80	$0,57 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-17}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
2	0,0181	0,0591	0,306	2,25	0,902 »	»	4,2 »	0,55 »
3	0,0260	0,0642	0,405	2,35	0,89 »	»	5,2 »	0,67 »
4	0,0555	0,0591	0,94	2,80	0,89 »	»	3,3 »	0,45 »
5	0,0503	0,0591	0,85	2,60	0,89 »	»	2,6 »	0,34 »
6	0,0490	0,0591	0,83	2,55	0,89 »	»	2,2 »	0,28 »
Medel							$4,5 \cdot 10^{-17}$	$0,61 \cdot 10^{-17}$

Då de värden, som ligga i mitten av omvandlingskurvan, äro tillförlitligast böra N:r 2 och 3 tilldelas största vikten. I övrigt kunna, då dipyridylbasens diss.-konstant endast är approximativ, även de beräknade K_c -värdena givas endast approximativvärde. Vi kunna då fixera komplexens sönderfallskonstant mellan gränsvärdena 4,5 och $0,6 \cdot 10^{-17}$, svarande mot värdegränserna 1 och $2 \cdot 10^{-10}$ för diss.konstanten. I fig. 1 hava tecknats komplexens omvandlingskurvor för de i fig. angivna totala Fe-halterna på basen av värdet $4,5 \cdot 10^{-17}$ för K_c och $1 \cdot 10^{-10}$ för K_{Py} . För det andra värdeparet blir förloppet detsamma. Kalkylen utfördes med användning av ekv. 8 sålunda att först med ignorerande av termen c_{FePy_3} för ekvidistanta pH-värden beräknades närmevärden för α , varefter för den bortlämnade termen kunde beräknas ett närmevärde. Kalkylen utfördes sedan på nytt med insättning av denna term. En tredje räkning var ej erforderlig. I fall den tillsatta dipyridylmängden är stor i förhållande till järnhalten — molförhål-

landet > 20 : 1 — spelar nämnda term ingen roll och ekvationerna 8 och 9 få ett betydligt enklare utseende. Observationspunkternas, trots de använda synnerligen små koncentrationerna, jämförelsevis goda anslutning till kurvorna ger, såsom redan tidigare framhållits, ett gott stöd för att komplexen verkligen bildar jämvikt med dess konstituenten i enlighet med ovan anförda teoretiska förutsättningar.

Sammanfattning av de analytiskt viktiga rönen.

- 1) Färgintensiteten hos den komplex, som uppkommer vid inverkan av α - α' -dipyridyl på Fe(II)-ion är praktiskt proportionell mot komplexens koncentration inom koncentrationsområdet 0.5—0.01 mg/l. Användes en »stufenfotometer» för bestämning av extinktionskoefficienten, är grönt kvicksilverljusfilter Hg 546 ändamålsenligt.
- 2) Enär Fe(III)-ion även uppvisar rödfärgning, ehuru av mindre intensitet kan enbart 2-värt järn ej bestämmas i närvaro av 3-värt.
- 3) Äro vardera ionslaget företrädda, bestämmas de tillsammans som 2-värt järn, likaså enbart 3-värt järn. Lämplade reduktionsmedel äro natriumsulfit och hydrazinsulfat, möjligast rena preparat. De vid ovan beskrivna försök använda mängdproportionerna hava visat sig lämpliga: 4 cm³ 10 % Na₂SO₃ resp. mättad hydrazinsulfatlösning pro 100 cm³ undersökningsvätska i sur miljö. Reduktionen har fortgått under ca 1 dygn. Efter avslutad reduktion tillsättes dipyridyl och lösningen bringas på lämpligt pH. Mätning sker 1/2 t. efter sista tillsatsen. Fe-halten fastställes genom att jämföra extinktionskoefficient med ext.k. hos en färgskala som uppgjorts med Fe⁺⁺-lösningar av känd halt och behandlade på exakt samma sätt som undersökningslösningen. Blindprov böra även göras.
- 4) Den tillsatta dipyridylmängdens molära koncentration bör lämpligen vara minst 20 gånger järnets. Oberoende därav får den icke underskrida en viss gräns. Vid en koncentration av minst 2 · 10⁻¹⁰ är undre tillåtliga pH-gränsen 3. Ur analytisk synpunkt är det såsom nämnts viktigt att äga kännedom om undre gränsen för det pH-område inom vilket järnet är fullständigt komplext bundet d. v. s. $\alpha = 1$. För den skull uträknades en tabell, innehållande α -värden vid olika pH och dipyridyltillsatser, medan Fe⁺⁺-mängden förutsattes liten i förhållande till sistnämnda.

Ur tabellen framgår att ju större dipyridyltillsatsen är vid desto surare pH blir komplexbildningen fullständig. För att under gränsen 3 för pH icke skall överskridas bör dipyridyl-

Tabell 7.

Komplexbildningsgraden vid olika pH och dipyridyltillsatser (i stort överskott)

$c_{\Sigma Py}$ pH	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	4,0	5,0
1 · 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—	—	0,05	0,15	0,74	0,94
2 · 10 ⁻⁵	—	—	—	0,01	0,035	0,12	0,32	0,59	0,96	0,99
4 · 10 ⁻⁵	—	—	0,02	0,07	0,23	0,52	0,79	0,92	0,99	1,00
6 · 10 ⁻⁵	—	0,01	0,06	0,26	0,51	0,78	0,93	0,97	1,00	1,00
8 · 10 ⁻⁵	0,01	0,04	0,14	0,39	0,70	0,89	0,97	0,99	1,00	1,00
1 · 10 ⁻⁴	0,02	0,08	0,24	0,55	0,82	0,94	0,99	1,00	1,00	—
2 · 10 ⁻⁴	0,15	0,40	0,72	0,91	0,97	0,99	1,00	1,00	—	—
4 · 10 ⁻⁴	0,58	0,85	0,95	0,99	1,00	1,00	—	—	—	—
6 · 10 ⁻⁴	0,82	0,95	0,99	1,00	1,00	—	—	—	—	—
8 · 10 ⁻⁴	0,92	0,98	1,00	1,00	—	—	—	—	—	—
1 · 10 ⁻³	0,95	0,99	1,00	1,00	—	—	—	—	—	—

koncentrationen vara minst 2 · 10⁻⁴ mol/l. mot en Fe⁺⁺-konc. som är högst 1/20 därav. För konc. 4 · 10⁻⁵ stiger denna gräns till ca 3,5. pH bör helst ej överstiga 5. Ändamålsenligt är att stödja vätskans pH med NH₄-acetat.

Kemiska laboratoriet vid Åbo Akademi.

Referat.

Die schwache organische Base $\alpha : \alpha'$: Dipyridyl bildet mit Fe(II)-Ion eine hochrot gefärbte Koordinationsverbindung die zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung kleinster Konzentrationen an Eisen Anwendung gefunden hat. Die eingehendsten Untersuchungen über die Bedingungen, unter denen die Bestimmung stattzufinden hat, verdanken wir L. H. N. Cooper, der auch eine approximative Bestimmung, der Dissoziationskonstanten dieser Base ausgeführt hat. $K_1 = 1 - 2 \cdot 10^{-10}$, $K_2 \sim 10^{-14}$. Die Methode weist jedoch noch verschiedene Lücken auf. Folgende Fragen wurden zum Gegenstand vorliegender Untersuchungen gemacht: 1) inwieweit die Beziehung zwischen der Konzentration der Komplexverbindung und der Farbstärke dem Lambert-Beer'schen Gesetze folgt 2) unter welchen Bedingungen das Eisen möglichst vollständig in die komplexe Bindung übergeführt werden kann, 3) Untersuchung inwieweit auch Fe(III)-Ion, wie Cooper vermutet, ein farbiges Komplex bildet sowie in welcher Weise Fe(III)-Ion möglichst vollständig in Fe(II)-Ion übergeführt werden kann, 4) ob Reduktionsmittel oder Pufferstoffe die Färbung beeinflussen.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden mehrere Serien von mit Dipyridyl versetzten sowohl Fe(II)-wie Fe(III)-Lösungen mit dem Stufenphotometer untersucht, unter Anwendung des grünen Quecksilberfilters Hg 546. Über Herstellung der Lösungen und Messbedingungen im übrigen wird S. 24 berichtet. pH-Bestimmungen wurden auch ausgeführt mit einem Glaselektroden-pH-Messer von Beckman, Laboratoriummodell.

Die ersten Messungsreihen Tab. 1, Abb. 1 gelten der Einwirkung von pH. Gemessen wurde unreduziertes Fe(II)-Salz (Kurven 1, 3—6) und reduziertes sowohl Fe(II)- wie Fe(III)-Salz (Kurve 3). Die s-geformten ausgezogenen Kurventeile sind theoretisch berechnet aus der Dissoziationskonstante und der vom Verf. berechneten Zerfallskonstante (siehe d. Theoretischen Abschn.) des Komplexes. Die Versuchspunkte schliessen sich diesem Kurventeile gut an. Die Fe-Bestimmung darf nur in einem pH-Bereich, wo die Kurven horizontal verlaufen stattfinden, denn in diesem ist alles Eisen komplex gebunden. Eine exakte untere Grenze für den erlaubten pH-Bereich für verschiedene Dipyridylkonzentrationen unter Voraussetzung dass das Molverhältnis Dipyridyl/Fe⁺⁺ wenigstens 20 : 1 beträgt ist in Tab. 7 gegeben. In Praxi ist der optimale pH-Bereich 3—5. In alkalischeren Flüssigkeiten wird teils Fe(II) zu Fe(III) oxydiert und ausgefällt (wenn kein Reduktionsstoff zugegen ist) teils von pH 8 bis 9 an, Fe(OH)₂ ausgefällt.

Tabelle 2 und Abb. 2 bestätigt die Linearität der Beziehung Ext. koeff. und Fe-gehalt innerhalb des Konzentrationsgebietes 0,5—0,01 mg/l. Der fast gleiche Vinkelfoeffizient der verschiedenen Serien in etwas verschiedenen pH-Bereichen deutet darauf, dass ein pH-Einfluss innerhalb 3—5 sehr fraglich ist. Kurve II bezieht sich auf ein Fe(III)-Salz (siehe unten). Tabelle 3 zeigt, dass auch Fe(III)-Salz eine recht starke Färbung mit Dipyridyl gibt. Hieraus folgt, dass Fe(II) und Fe(III) nicht gesondert für sich bestimmt werden können, sondern nur zusammen, wobei Fe(III) reduziert werden muss. Die Resultate der Reduktionsversuche mit verschiedenen Agenzien geben die Tabellen 4 und 5. Nur Na₂SO₃ und Hydrazinsulfat geben befriedigende Resultate. Vgl Abb. 3. Kurve II Abb. 2 zeigt, dass mit Na₂SO₃ reduziertes Fe(III) mit »reduziertem« Fe(II) fast identische Werte gibt.

Im theoretischen Abschnitt werden die Gleichungen zur Berechnung des Komplexen Anteils des Eisens, Gl 8, und der Zerfallskonstante, Gl 9, abgeleitet. Letztere wird aus 6 Messwerten im aufsteigenden Ast der Kurven Abb. 1 berechnet (Tab. 6). Es werden zwei Grenzwerte angegeben, entsprechend den Werten der Diss.konstante. In der Übersicht S. 36 werden die wichtigsten Bedingungen zur richtigen Fe-Bestimmung wiederholt.

Litteraturförteckning.

1. L. H. N. Cooper: Iron in the Sea and in Marine Plankton Proc. Royal Society of London Series B N:o 810 vol. 118 p. 419—438 (1935).
2. ——— Some conditions governing the solubility of Iron Proc. Roy. Soc. Series B No 836 vol. 124 p. 299—307 (1937).
3. ——— Oxidation-Reduction Potential in Sea Water Journ. Marine Biol. Assoc. of the United Kingdom Vol. XXII p. 167—176 (1937).
4. P. A. Kriukov och G. P. Awsejewitsch, Zeitschr. f. Elektrochemie 39 884 (1933) cit. Cooper (2).
5. K. Hill, Proc. Roy. Soc. B. vol. 107 p. 205 1930. cit. Cooper (1).
6. H. Müller, Mikroch. vol. 12 p. 307 (1933) cit. Cooper (1).

Katalys vid spjälkning av abietinsyra.

Förberedande meddelande.

Av *Terje Enkvist*.

Mottaget den 24 mars 1942.

Hartssyror undergå som bekant vid upphettning sönderdelning under avspjälkning av kolmonoxid och vatten eller av koldioxid, varvid kolväten bildas. Denna dekarboxylering är av tekniskt intresse bl. a. för framställning av smörjolja ur trätjära. Det är redan tidigare känt att reaktionen kan katalytiskt påverkas. Iakttagelser vid å Centrallaboratorium vårvintern 1941 utförda undersökningar rörande framställning av smörjolja ur trätjära föranledde mig att låta utföra i det följande beskrivna försök beträffande termisk sönderdelning av abietinsyra. Försöken ha med flit och intresse utförts av studeranden *Nils-Erik Lindholm* som del av hans specialarbete. Då forskningsområdet synes vara aktuellt tager jag mig friheten att redan nu meddela försöksresultaten, trots att det pågående kriget bl. a. hindrat mig från att fullständigt genomgå litteraturen, vilket nödgår mig att avstå från att här referera andra forskares på området vunna resultat.

Vid föreliggande försök tillämpades samma metodik, som tidigare beskrivits i samband med spjälkning av formamid i kolmonoxid och ammoniak¹). Portioner om 500 mg (0,00166 mol) abietinsyra uppvärmdes tillsammans med olika tillsatser 30 min. i en ström av torr, luftfri koldioxid i ett ångbad innehållande kokande benzofenon (kp 306°). Den bildade gasen drevs kvantitativt över i en med konc. kalilut fylld azotometer. Försöksresultaten angivas i nedanstående tabell, där den sista kolumnen anger volymen i kalilut olöst gas vid ca 20°.

Efter försöken titrerades den återstående kvantiteten syra i alkohollösning med fenolftalein som indikator. Mängden syra befanns i allmänhet vara 0,0014 à 0,0015 ekvivalenter. Vid försöken med nickelnitrat och manganklorid återstod däremot

¹) Denna tidskrift 48, 58, (1939).

Substans	T i l l s a t s		Gas,
	M ä n g d		ml
	0,001 mol	0,001 ekvival.	
FeCl ₃	1/15	0,20	2,4
FeSO ₄	0,10	0,20	1,6
Fe	0,20	0,20	4,5
CuO	0,10	0,20	2,5
Cu ₂ O	0,20	0,20	0,40
AlCl ₃	1/15	0,20	1,80
Ni(NO ₃) ₂	0,25	0,50	33,0; 31,0
NiO	0,25	0,50	2,6
NiSO ₄	0,25	0,50	6,1
MnCl ₂	0,25	0,50	10,2
MnO ₂	0,25	1,00	1,9

endast 0,0004 resp. 0,0002 ekvivalenter syra och man kunde, i motsats till vad som var fallet vid övriga försök, iakttaga att i alkohol svårslöslig substans (kolväte) bildats. Vid försöken med nickelnitrat och manganklorid åtföljes alltså uppkomsten av ovanligt stora mängder alkali-olöslig gas av en ovanligt fullständig dekarboxylering, vilket gör det sannolikt att den alkali-olösliga gasen till väsentlig del utgjordes av kolmonoxid.

I avsikt att utröna i vilken mån avspjälkning av k o l d i o x i d äger rum, utfördes försök med nickelnitrat, manganklorid och järn även i väteström under i övrigt samma betingelser som vid motsvarande försök i koldioxidström. Bildad koldioxid uppfångades i kaliapparat. Försöket med manganklorid gav 6 mg koldioxid, försöken med nickelnitrat och järn däremot ingen nämnvärd viktökning.

Den särskilt stora gasutvecklingen vid försöken med nickelnitrat beror möjligen ej blott på katalytisk dekarboxylation utan även på andra reaktioner. Även i övrigt är det skäl att blott med försiktighet draga slutsatser på grund av resultaten av de föreliggande förförsöken. Dessa synas dock utvisa att närvaro av olika metallsalter kan väsentligt påverka spjälkningen av abietinsyra, och att det tillämpade föga arbetsdryga förfarandet lämpar sig för studium av dessa företeelser.

Det är min avsikt att fortsätta försöken och utvidga dem att omfatta katalytisk inverkan på även andra beståndsdelar av trätjära än hartssyrorna.

Eine colorimetrische Methode für die Bestimmung des Kupfers.

Von

Anders Ringbom und Folke Sundman.

Einleitung.

Für die Bestimmung des Kupfers auf colorimetrischem Wege gibt es in der Literatur eine Mehrzahl von Methoden. So enthält das grosse Sammelwerk der Colorimetrie von *Snell* (1934) nicht weniger als 22 Methoden, von denen jedoch die meisten, trotz in manchen Fällen hoher Empfindlichkeit, eine sehr begrenzte Verwendung haben. Entweder sind die Farben nicht stabil und schwer reproduzierbar — die Farbintensität folgt ausserdem manchmal nicht dem Gesetze von *Lambert-Beer* — oder sind die verwendeten Reaktionen nicht genügend spezifisch, und es scheint, als fehlte es immer noch an einer Methode, die gleichzeitig genau, empfindlich sowie direkt verwendbar wäre in Gegenwart von den im Zusammenhang mit Kupfer gewöhnlich vorkommenden Stoffen.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war die Möglichkeiten einer colorimetrischen Bestimmung von kleinen Mengen Kupfer in gewissen an der Bleihütte *Grönberg & C:o, Dickursby*, dargestellten metallurgischen Produkten näher zu untersuchen. Dabei interessierte es uns besonders eine Methode zu finden, die direkt — d. h. ohne vorhergehende Trennungsoptionen — verwendbar wäre bei der Analyse von Lagermetallen, Hartblei und Legierungen ähnlicher Zusammensetzung, also bei Anwesenheit von Blei, Zinn, Antimon und etwaigen geringen Mengen von Eisen, Wismut und Zink. Die bisher gebrauchten Methoden sind nämlich sehr umständlich; gewöhnlich erfolgt die Trennung der Metalle über Sulfidfällungen und beansprucht somit viel Zeit. Eine schnellanalytische Methode befriedigender Genauigkeit scheint es nicht zu geben. (Vgl. z. B. *H. und W. Biltz*, 1931, ferner *Berl und Lunge*, 1932.)

Bevor wir zu Einzelheiten übergehen mögen die bisher vorzugsweise gebrauchten colorimetrischen Bestimmungsmethoden des Kupfers sowie ihre Schwäche in Kürze berührt werden.

Die Methode Kupfer auf Grund der Braunfärbung mit Kaliumferrozyanid zu bestimmen ist empfindlich aber nicht spezifisch. Vor allem stören Eisen, Blei und Zink.

Die Blaufärbung mit Ammoniak folgt zwar in guter Annäherung dem Gesetze von *Lambert-Beer*, aber die Reaktion ist nicht besonders empfindlich und die Methode folglich mehr für die Analyse von Kupfer in etwas grösseren Konzentrationen geeignet, wobei übrigens unter Umständen eine bemerkenswerte Genauigkeit erreicht werden kann (Vgl. *Ringbom und Sundman*, 1939). Störend wirken Nickel, Cobalt, Mangan, Molybdän und alle Metalle, die mit Ammoniak eine Fällung bilden. Letzterwähnte Metalle können jedoch in manchen Fällen durch Komplexbildung maskiert werden.

Die Methode Kupfer durch Überführung in braunes, kolloides Kupfersulfid zu bestimmen ist empfindlich aber wenig spezifisch, weil eine Mehrzahl von Metallen schwerlösliche Sulfidfällungen geben.

Die Reaktion mit Salizylsäure ist empfindlich, aber die entstandene rote Färbung ist nicht stabil, und die Reaktion wird von Eisen und anderen Metallen gestört.

Die Reaktion mit konzentrierter Salzsäure ist weder empfindlich noch spezifisch.

Die Methode Kupfer mittels Dithizon zu bestimmen ist zwar sehr empfindlich und bei Beobachtung bestimmter Analysenvorschriften ziemlich spezifisch, aber umständlich und ungenau.

Die übrigen colorimetrischen Methoden haben nur geringe Bedeutung. Betreffs ihrer Schwächen wird zur Literatur verwiesen.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen haben wir uns als Reagens auf Kupfer der *Rubeanwasserstoffsäure* bedient. Dieses Reagens wurde im Jahre 1926 von *Ray* für den qualitativen Nachweis des Kupfers vorgeschlagen. Kupfer bildet nämlich mit Rubeanwasserstoffsäure ein schwarzgrünfarbiges, schwerlösliches Innerkomplexsalz. In neutraler Lösung geben auch Nickel und Cobalt mit dem Reagens farbige Niederschläge, aber in schwach saurer Lösung ist die Reaktion auf Kupfer sehr spezifisch. *Feigl* gibt als Erfassungsgrenze der Reaktion $0,006 \gamma$ Cu und als Grenzkonzentration 1:2.500.000 an, woraus hervorgeht, dass die Reaktion ausserordentlich empfindlich ist. Es scheint deshalb als ob gewisse Möglichkeiten vorhanden wären, auf Grundlage der fraglichen Reaktion auch eine quantitative Methode für die Bestimmung von kleinen Mengen Kupfer zu entwickeln.

Weil wir nicht mit einer reinen Farbreaktion sondern mit einer Fällungsreaktion zu tun haben, gestaltet sich das Problem Kupfer auf dem oben angedeuteten Weg zu bestimmen etwas mehr verwickelt als eine gewöhnliche colorimetrische Analyse.

Wir messen die »Trübung« der Lösung, und dieselbe ist nicht nur von Konzentration und Schichtdicke sondern auch in besonders hohem Masse vom Dispersitätsgrade der trüben Lösung abhängig. Eine eindeutige Beziehung zwischen Konzentration und Lichtabsorption kann man nur bei konstantem Dispersitätsgrad erwarten, und darauf beruht die Hauptschwierigkeit aller »turbidimetrischen« (und nephelometrischen) Analysenmethoden (Vgl. z. B. *Teorell*, 1935). Die Teilchengrösse ist nämlich abhängig von vielen verschiedenen Faktoren z. B. Geschwindigkeit der Ausfällung, Wasserstoffionenkonzentration, anwesende Neutralsalze, Alter des Niederschlages und Temperatur; eine geringe Änderung der Fällungsbedingungen kann demnach die Struktur der Fällung und damit die Lichtabsorption von Grund aus verändern.

Bei quantitativen Analysen durch Trübungsmessungen arbeitet man immer mit Fällungen hohen Dispersitätsgrads. Um kolloide Lösungen genügender Stabilität und Reproduzierbarkeit herzustellen, ist es nötig irgend ein Schutzkolloid hinzuzufügen, gewöhnlich wird für diesen Zweck Gelatin, Gummi-arabicum oder Dextrin verwendet. Für in dieser Weise hergestellte Lösungen gilt im allgemeinen das Gesetz von *Lambert-Beer* mit recht grosser Genauigkeit, und man braucht sich demnach keiner Vergleichslösungen zu bedienen, sondern kann die Konzentration der Versuchslösung direkt aus der Extinktion berechnen.

Wir haben immer die Lichtabsorption mittels eines lichtelektrischen Colorimeters gemessen. Auf diesem Wege gemachte Messungen sind sowohl genau als bequem und haben in der letzten Zeit eine immer grössere Bedeutung gewonnen. Bezüglich Fragen über die allgemeine Verwendbarkeit lichtelektrischer Methoden sowie der mit ihnen erreichbaren Genauigkeit sei auf einige früher erschienene Aufsätze hingewiesen (*Ringbom*, 1939 u. 1940).

Um den störenden Einfluss der rot-orangen Eigenfarbe der Rubeanwasserstoffsäure zu vermeiden, haben wir immer mit roten Lichtfiltern gearbeitet. Die zum angewendeten Colorimeter (Lichtelektrische Colorimeter nach *Lange*) gehörigen roten Filter sind ausserdem besonders geeignet, weil sie spektralreiner sind als die übrigen Filter (Vgl. *Kortüm* und *Grambow*, 1940). Daraus folgt, dass die Methode für kleine Variationen der spektralen Zusammensetzung der Lichtquelle nur wenig empfindlich ist. Experimentelle Versuche bestätigten, dass bei der Anwendung von Rotfiltern die prozentische Lichtabsorption einer kolloidalen Kupferrubeanatlösung beinahe unabhängig war von Änderungen der Intensität (und dadurch veranlassten Änderungen der spektralen Zusammensetzung) der Lichtquelle. Wenn Ackumulatorstrom und eine 6 W Lampe

benutzt wurden, so bewirkte eine Herabsetzung des Beleuchtungsstroms mit 10 % vom Normalwert lediglich eine Änderung der Lichtabsorption von 40,1 zu 40,3 %. Bei der Anwendung von Wechselstromstabilisator und 25 W Lampe erhält man jedoch etwas niedrigere Messwerte.

Bei der näheren Prüfung der Möglichkeit die fragliche Reaktion für die quantitative Bestimmung von Kupfer auszunutzen, war es nötig folgende Umstände näher zu untersuchen: Abhängigkeit der Reaktion vom Reagensüberschuss, Einwirkung verschiedener Schutzkolloide auf die Struktur und die Stabilität der Sole, Reproduzierbarkeit der Sole, Gültigkeit des Gesetzes von *Lambert-Beer*, Abhängigkeit der Methode von der Wasserstoffionenkonzentration und vom Gehalt anwesender Fremdstoffe sowie Einwirkung der Temperatur. Eine Wiedergabe aller Versuchsserien, die in diesem Zusammenhang ausgeführt worden sind, würde zu weit führen, hier mögen nur die wichtigsten Ergebnisse der betreffenden Untersuchungen in Kürze angeführt werden.

Abhängigkeit von der Reagensmenge.

Ausgeführte Versuche ergaben, dass ein sehr geringer Überschuss an Rubeanwasserstoffsäure genügte um eine vollständige Ausfällung zu bewirken¹⁾. Wir haben für die Ausfällung des vorhandenen Kupfers — gewöhnlich 0,04 bis 0,4 mg Cu — 2 ml 0,1 % alkoholischer Rubeanwasserstoffsäurelösung verwendet. Die durch den Zusatz dieser Menge zu 100 ml Wasser entstandene Lösung absorbierte weniger als 0,1 % des roten Lichtes, welcher Betrag bei den vorliegenden Analysen vernachlässigt werden kann.

Einwirkung der Schutzkolloide.

Sowohl mit Gelatin wie mit Gummi arabicum sind gute Ergebnisse erhalten worden. Wir haben Gummi-arabicum wegen seiner grösseren Reinheit und besseren Haltbarkeit vorgezogen und mit einem Zusatz von 1 ml 1 % Gummi-arabicumlösung je 100 ml Versuchslösung gearbeitet. Das dabei entstandene Sol war sehr feindispers, und seine optischen Eigenschaften änderten sich mit der Zeit nur wenig. So hatte sich die Lichtabsorption eines Sols mit dem anfänglichen Wert

¹⁾ Von Phil. Mag. *Iris Kurtén* am chemischen Institut der Åbo Akademie ausgeführte (unveröffentlichte) Versuche haben ergeben, dass das Kupferrubeanat auch in sehr verdünnten Lösungen momentan ausfällt, und dass sogar in Konzentrationen unter 10^{-4} m gewisse Möglichkeiten vorhanden sind Kupfer durch titrimetrische Ausfällung mit lichtelektrischer Indikation des Endpunktes zu bestimmen. Eine empirische Einstellung der Normalität der Reagenslösung erwies sich jedoch hierbei nötig.

62,6 % während 12 Stunden nur mit 0,1 % verändert. Bei starkem Salzgehalt ist die Stabilität zwar nicht ganz ebenso gross, jedoch für den Zweck der Messungen vollkommen ausreichend. Auch die Reproduzierbarkeit des Sols war ziemlich befriedigend. 5 in derselben Weise hergestellte Lösungen ergaben folgende Absorptionswerte: 62,5 %, 62,3 %, 62,8 %, 63,1 % und 62,8 %.

Gültigkeit des Gesetzes von Lambert-Beer.

Um diese Frage klarzustellen wurde von geeignet gepufferten Lösungen bekannten Kupfergehaltes 100 ml abgemessen, mit 1 ml 1 % Gummi-arabicumlösung sowie mit 2 ml 0,1 % Rubeanwasserstoffsäurelösung versetzt und die Lichtabsorption in gewöhnlicher Weise mit dem Colorimeter bestimmt. Ist die Skala nicht in Extinktionseinheiten eingeteilt, so kann man die

Extinktion aus der Gleichung $E = \log \frac{100}{100 - A}$ ($E =$ Extinktion, $A =$ % Lichtabsorption) oder aus Tabellen bestimmen. Zeichnet man eine Kurve, wo der Kupfergehalt als Abszisse und die Extinktion als Ordinate eingetragen sind, erhält man eine fast gerade Linie, wie das Gesetz von Lambert-Beer fordert. (Betreffs kleiner Abweichungen vom Gesetz vgl. die Ausführungen Seite 10.)

Abhängigkeit von Salz- und Säuregehalt.

Es ist zu erwarten, dass die Lichtabsorption einer kolloiden Lösung vom Salzgehalt abhängt, weil anwesende Ionen die Struktur der Fällung und damit auch die Lichtabsorption mehr oder weniger beeinflussen. Von diesem Gesichtspunkt aus war es vorteilhaft durch den Zusatz einer verhältnismässig grossen Salzmenge die Ionenstärke der Lösung so hoch zu machen, dass sie von kleinen Variationen des ursprünglichen Salzgehalts nicht beeinflusst würde. Weil die Kupferbestimmungen in dem uns interessierenden Spezialfall — Analyse von Weissmetallen — in Gegenwart von Blei, Zinn und Antimon geschahen, war es weiter nötig in einem solchen Reaktionsmilieu zu arbeiten, wo die erwähnten Metalle nicht als Hydroxyde oder dgl. ausfielen. Aus angeführten Gründen haben wir die Bestimmung in einer tartrathaltigen Lösung durchgeführt, wo Blei, Zinn und Antimon komplex gebunden sind. Zwar bildet Kupfer auch mit Tartraten ein komplexes Ion, aber das Löslichkeitsprodukt des Kupferrubeanats ist so klein, dass das Salz trotzdem ausfällt.

Die Wasserstoffionenkonzentration ist für die Natur der Fällung von ausschlaggebender Bedeutung, und ihre Einwirkung geht aus den in der Tabelle I angeführten Versuchen hervor, wo Weinsäure, Ammoniumtartrat und Ammoniak in verschie-

Tabelle I.

0,3 mg Cu/100 ml Versuchslösung. 6 W Lampe.

N:o	Weinsäure in m.mol	NH ₄ -tartrat in m.mol	Ammoniak in m.mol	pH	% Licht- absorption
1	20	—	—	1,9	73,4
2	8	—	—	2,1	68,8
3	4	4	—	3,7	61,8
4	2	6	—	4,3	57,3
5	1	7	—	4,8	54,2
6	—	8	—	6,8	49,2
7	—	7,15	0,85	8,0	49,9
8	—	6,3	1,7	8,4	56,0
9	—	4,6	3,4	8,8	58,2
10	—	2,9	5,1	9,2	61,3

denen Mengen zugeführt worden sind. Die Abhängigkeit der Lichtabsorption vom pH ist in der Abb. 1 graphisch dargestellt.

Man sieht, dass die Lichtabsorption ihren Minimiwert etwa im Neutralpunkt erreicht, während sowohl auf der sauren Seite wie auf der alkalischen Seite eine Erhöhung der Absorption wahrzunehmen ist. Dies beruht wohl darauf, dass wegen des hohen Übersättigungsgrades die Partikelgrösse im Neutralpunkt am kleinsten ist. Eine alkalische Lösung begünstigt den Übergang in komplexe Kupfer-tartrat-ionen, welche nur in geringem Grade Kupferionen abspalten; auf der sauren Seite sinkt wieder die Konzentration der Rubeanationen, weil sie

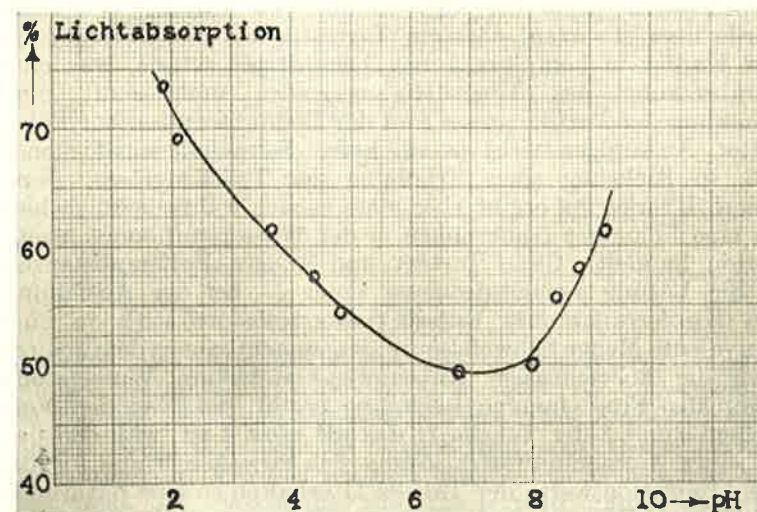


Abb. 1.

mit Wasserstoffionen unter Bildung von freier Rubeanwasserstoffsäure reagieren. Ist pH unter 3 so erfolgt übrigens die Ausfällung nicht momentan, und bei pH = 2 dauerte es mehrer Stunden bevor die Lichtabsorption auch annähernd konstant wurde.

Die Versuche der Tabelle II beleuchten die Einwirkung von verschiedenen Mengen Ammoniumtartrat und Ammoniumsulfat auf die Lichtabsorption.

Tabelle II.

0,3 mg Cu/100 ml Versuchslösung. 6 W Lampe.

N:o	ml NH ₄ -tartrat-lösung (200 gr/liter) je 100 ml	ml (NH ₄) ₂ SO ₄ -lösung (200 gr/liter) je 100 ml	% Lichtabsorption
1	—	—	63,0
2	—	20	60,0
3	—	30	59,7
4	1	—	48,2
5	2	—	43,4
6	3	—	44,8
7	5	—	50,0
8	10	—	50,7
9	20	—	50,9
10	5	5	51,7

Unerwartet erscheint im ersten Augenblick der starke Abfall der Lichtabsorption bei einer Zufuhr von Tartrat. Vielmehr wurde man erwarten, dass ein Tartratgehalt die Überführung von Kupfer in komplexe Ionen begünstigen würde, was eine Herabsetzung des Übersättigungsgrades und somit eine Erhöhung der Partikelgrösse und der Lichtabsorption zur Folge hätte. Ausserdem wirkt ja ein hoher Salzgehalt ausflockend, d. h. in Richtung einer Erhöhung der Teilchengrösse. Eine nähere Überlegung ergibt aber, dass es sich wahrscheinlich hier um eine Folge der Änderungen in der Wasserstoffionenkonzentration handelt. Ohne Tartrat und andere Puffersubstanzen ist die Lösung verhältnismässig sauer — bei der Ausfällung von Kupfersulfat mit Rubeanwasserstoffsäure wird ja eine äquivalente Menge Schwefelsäure freigemacht, ausserdem spaltet auch die überschüssige Rubeanwasserstoffsäure Wasserstoffionen ab. Eine einfache Rechnung ergibt, dass bei den Versuchen 1 und 3 der Tabelle II das pH etwa 4 ist, während das pH einer Ammoniumtartratlösung sich zwischen 6 und 7 hält. Die Absorptionswerte der Tabelle II erhalten so eine natürliche Erklärung. Es sei jedoch in diesem Zusammenhang bemerkt, dass ausser dem Übersättigungsgrad auch andere Faktoren die

Partikelgrösse beeinflussen. Bemerkenswert ist, dass bei grossen Ammoniumtartratgehalten die Lichtabsorption beinahe unempfindlich für weitere Salzzusätze ist.

Bei der Analyse von Legierungen erwies es sich, dass in ammoniakalischer Lösung die das Kupfer begleitenden Metalle eine Änderung der Farbe der Lösung mit der Zeit bewirkten, indem die Lösung allmählich von grünschwarz in braun überging. Diese sekundäre Reaktion trat in saurer Lösung nicht auf. Aus diesem Grunde ist die Eichkurve in schwach saurer Lösung (Verhältnis Weinsäure: Tartrat = 1 : 5, pH = 4,6) aufgenommen. Hierdurch wird auch die störende Wirkung etwa vorhandenen Nickels oder Cobalts eliminiert, weil — wie schon früher erwähnt wurde — die genannten Metalle in saurer Lösung nicht mit der Rubeanwasserstoffsäure reagieren.

Einwirkung der Temperatur.

Der Dispersitätsgrad einer kolloidalen Lösung — und folglich auch ihre Lichtabsorption — ist auch etwas von der Temperatur abhängig. Der Einfluss dieses Faktors geht am besten aus den in der Tabelle III wiedergegebenen Versuchen hervor. Wie ersichtlich ändert sich die Lichtabsorption der vorliegenden Kupferlösung mit etwa 0,2 % je °C. Wenn man eine höhere Genauigkeit anstrebt soll deshalb die Versuchslösung bei der Reagenszugabe immer eine bestimmte Temperatur — vorzugsweise 20° C — haben.

Tabelle III.

0,4 mg Cu/250 ml. 25 W Lampe

Temperatur	% Lichtabsorption
10,6°	32,2
15,6°	33,1
19,6°	34,3
26,0°	35,3

Die Bestimmung von Kupfer in Legierungen.

Wegen der Empfindlichkeit des verwendeten Reagenses genügen — auch bei Kupfergehalten unter 0,1 % — weniger als 250 mg Legierung für eine Analyse. Die Auflösung dieser kleinen Mengen erfolgt im allgemeinen sehr schnell mittels Bromsalzsäure. Bei der weiteren Analyse muss beachtet werden, dass pH, Salzgehalt und Temperatur immer dieselben sein sollen. Versuche die weinsäurehaltige Lösung mit Ammoniak bei Anwesenheit eines geeigneten Indikators auf ein be-

stimmtes pH einzustellen ergaben nicht befriedigende Ergebnisse. Um die pH-Einstellung genauer zu gestalten wurde statt mit Ammoniak mit Natriumhydroxid bis auf Rotfärbung mit Phenolphthalein neutralisiert und dann eine bestimmte Menge Weinsäure zugegeben. Das pH der in dieser Weise hergestellten Pufferlösung betrug 4,6. Wenn immer dieselbe Menge Bromsalzsäure verwendet wird, so wird die entstandene Neutralsalzmenge auch annähernd dieselbe. Kleine Variationen entstehen jedoch, weil bei der Lösung der Legierung und durch die Wegkochung des Broms mehr oder wenig Chlorwasserstoff verdampft. Obwohl Variationen im Natriumchloridgehalt nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Lichtabsorption ausüben im Beisein von den verhältnismässig grossen Mengen Natriumtartrat, so ist es auch möglich bei genau bestimmten Salzgehalt zu arbeiten, wenn man immer eine bestimmte, genügend grosse Menge Natriumhydroxid zusetzt und die Neutralisation mit Salzsäure vornimmt.

Die genaue Analysenvorschrift wird folgend wiedergegeben.

Vorschrift: Von der Legierung wird eine Probe enthaltend 0,1 bis 1 mg Cu in ein 300 ml Becherglas abgewogen, 10 ml Bromsalzsäure (100 ml konz. Salzsäure + 5 ml Brom) werden zugeführt und das Glas mit einem Uhrglas bedeckt. Wenn nach einiger Erwärmung die ganze Substanz sich gelöst hat, fügt man 10 ml heisses Wasser zu und kocht das Brom während 5 Minuten weg. Die Lösung wird dann mit etwa 100 ml heisses Wasser verdünnt und zur warmen Lösung 10 ml Weinsäurelösung (300 gr Weinsäure/liter) abpipettiert. Jetzt wird mit 70 ml 2-n NaOH versetzt und mit etwa 2 n Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein genau neutralisiert. Nach erfolgter Neutralisation führt man mittels einer Pipette noch genau 2 ml der Weinsäurelösung zu. Die Lösung wird abgekühlt und in einem 250 ml Messkolben bis zur Strichmarke verdünnt. 100 ml der 20° warmen Lösung werden in eine Küvette abpipettiert, 1 ml 1 % Gummiarabicumlösung zugefügt, die Küvette ins Colorimeter gebracht und die 0-Lage und 100-Lage des Galvanometers nach der Gebrauchsanweisung für das Colorimeter eingestellt. Die Kolorimeterlampe soll bevor der Messungen wenigstens 10 Minuten eingeschaltet gewesen sein. Man lässt nun 2 ml Rubeanwasserstoffsäurelösung (1 gr Rubeanwasserstoffsäure/l liter Alkohol) aus einer Pipette längs der Wandung der Küvette in die Lösung einfliessen, worauf mit einem Glasstab umgerührt wird. Der Ausschlag hat nach 4 bis 5 Minuten einen konstanten Wert erreicht und wird dann abgelesen. Auch die 100-Lage des Galvanometers kann jetzt geprüft werden und wenn nötig mittels der Widerstände geregelt, wonach man den Ausschlag erneut abliest. Der Kupfergehalt wird entweder graphisch mittels einer Eichkurve oder

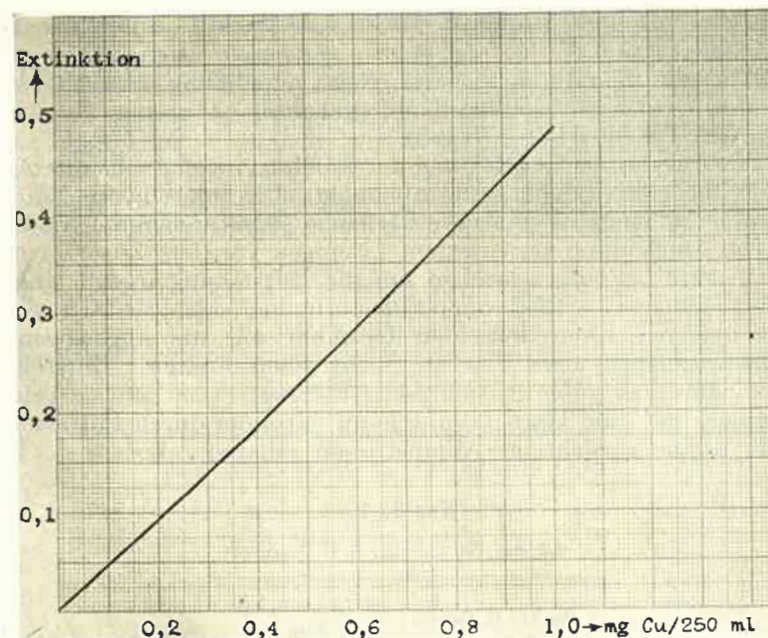


Abb. 2.

rechnerisch mit Hilfe des experimentell ermittelten Absorptionskoeffizienten k bestimmt. Für die Aufnahme der Eichkurve wurden bekannte Kupfermengen mit den in der angeführten Vorschrift angegebenen Reagenzien versetzt und die Bestimmung genau wie oben ausgeführt. Die Eichkurve ist in der Abb. 2 dargestellt. Die Bestimmung des Kupfergehaltes auf rechnerischem Wege erfolgt mit Hilfe der Gleichung $c = k \cdot E$ (c = Kupferkonzentration der Versuchslösung in mg/250

Tabelle IV.

Aufnahme der Eichkurve. 25 W Lampe.

mg Cu/250 ml c	% Lichtabsorption A	Extinktion E	Abs. koef. $k = \frac{c}{E}$
0,1	9,9	0,045	2,22
0,2	18,8	0,090	2,22
0,4	34,9	0,186	2,15
0,6	47,8	0,282	2,13
0,8	58,6	0,383	2,09
1,0	67,2	0,484	2,07

ml, k = aus der Eichkurve ermittelter Absorptionskoeffizient, E = Extinktion.)

Weil die Kurve nicht ganz exakt geradlinig verläuft, so nimmt k mit wachsenden Kupfergehalten ein wenig ab, wie aus der Tabelle IV hervorgeht.

Wie erwähnt ist die Neigung der Eichkurve von der benutzten Colorimeterlampe ein wenig abhängig. Die mit einer 6 Watt Lampe aufgenommene Kurve hat einen etwas steileren Verlauf.

Die Anwendung von warmen Lösungen vor dem Zusatz von Weinsäure ist vorgeschrieben um die Entstehung irgend eines Niederschlages — Bleibromid, Bleiantimonat oder Bleitartrat — vorzubeugen. Aus denselben Gründen soll die abgewogene Substanzmenge etwa 250 mg nicht überschreiten. Entsteht trotzdem eine grobe kristallinische Fällung, so enthält sie kein Kupfer, und eine klare Lösung kann entweder durch Filtration oder durch vorsichtiges Abpipettieren erhalten werden.

Tabelle V.

0,4 mg Cu/250 ml. 5 W Lampe.

Zusatz je 250 ml	% Lichtabsorption
—	38,4
250 mg Pb	38,5
250 mg Sn	38,1
250 mg Sb	38,4
80 mg Pb	
+ 80 mg Sn	
+ 80 mg Sb	38,6

In der Tabelle V ist das Ergebnis einiger Analysen von »synthetischen Legierungslösungen«, d. h. Kupfersalzlösungen mit Zugabe von Salzen der in den fraglichen Legierungen gewöhnlich vorkommenden Metalle wiedergegeben. Wie ersichtlich ist kein Einfluss zu beobachten, auch sehr grosse Gehalte von Blei, Zinn und Antimon wirken nicht störend.

Bemerkenswert ist, dass die Bestimmung auch bei Anwesenheit von Eisen durchführbar ist. Zwar wird die Lösung durch Ferrisalze gelb bis braun gefärbt (Eisentartratkomplexe), aber diese Lösung absorbiert sehr wenig des durch die roten Lichtfilter gegangenen Lichtes. So betrug z. B. die Lichtabsorption einer Lösung, die 16 mg Fe/250 ml enthielt — wie immer in 100 ml Küvette gemessen — nur 0,3 %. Weil die Eisenfarbe schon vor dem Reagenszusatz hervortritt, wird sie ausserdem bei der Einstellung der Null-lage des Galvanometers kompensiert. Ausgeführte Versuche haben ergeben, dass noch wenn

das Verhältnis $Cu : Fe = 1 : 50$ beträgt, die Kupferbestimmung ohne besondere Massnahmen möglich ist.

Es könnte in diesem Zusammenhang erwähnt werden, dass es auch experimentell bestätigt worden ist, dass bei Befolgerung der gegebenen Vorschrift weder Nickel, Cobalt noch Wismut die Kupferanalyse stört.

Einige bei der Analyse von Legierungen erhaltene Ergebnisse sind in der Tabelle VI angeführt. Die Übereinstimmung mit

Tabelle VI.

Analyse von Legierungen.

N:o	Zusammensetzung	% Cu titrim.	% Cu colorim.
I	51,6 % Pb, 33,4 % Sn, 15,0 % Sb	1,83	1,82 1,76
II	89,5 % Pb, 1,9 % Sn, 8,5 % Sb	0,08	0,076
III	46,5 % Pb, 49,3 % Sn, 4,0 % Sb	0,18	0,177 0,170
IV	49,5 % Pb, 36,5 % Sn, 9,9 % Sb	4,09	4,07 4,03

auf anderem Wege erhaltenen Werten ist wie ersichtlich gut. Letzterwähnte Werte sind erhalten durch Anwendung einer titrimetrischen Methode, deren Einzelheiten jedoch nicht hier berührt werden sollen, sondern wird darüber an anderer Stelle berichtet werden. Auch einzelne auf gravimetrischem Wege ausgeführte Bestimmungen stimmten mit den in der Tabelle wiedergegebenen Werten überein.

Liegt der Kupfergehalt der Legierung über etwa 1 %, so ist es zweckmässig — um eine hinreichend verdünnte Lösung bei der Colorimetrierung zu erhalten — die Lösung nach der Wegkochen des Broms in einem Messkolben zu verdünnen und von der erhaltenen Lösung ein geeignetes Volumen abzupipettieren.

Noch seien in der Tabelle VII einige Versuche wiedergegeben, welche den Einfluss von verschiedenen Mengen von Natriumchlorid auf das Ergebnis veranschaulichen. Es wurden dieselben Tartrat- und Weinsäurezusätze wie in der oben angeführten Vorschrift verwendet. Weil die benutzte Weinsäurelösung etwa 4 n ist, verbraucht sie 20 ml 2 n NaOH. Somit entsteht bei der Analyse von Legierungen eine Natriumchloridmenge entsprechend 50 ml 2 n Lösung (Versuch 2). Wie ersichtlich ist der diesem NaCl-Gehalt entsprechende Absorptionwert von dem ohne NaCl (Versuch 1) und von dem mit doppeltem NaCl-Zusatz (Versuch 3) erhaltenen Wert nur wenig verschieden. Der Neutralsalzeinfluss ist mit andern Worten nur klein.

Tabelle VII.

0,4 mg Cu/250 ml. 25 W Lampe.

N:o	ml 2 n NaCl	% Lichtabsorption
1	—	34,2
2	50	34,8
3	100	35,4

Die beschriebene colorimetrische Methode nimmt — einschliesslich Auflösung der Legierung — höchstens eine halbe Stunde in Anspruch. Die Genauigkeit ist von der Reproduzierbarkeit der kolloiden Lösungen bestimmt und kann auf etwa $\pm 0,4$ — $0,8$ % Lichtabsorption geschätzt werden, was bei mittleren Absorptionenwerten einem relativen Analysenfehler von höchstens ± 1 — 2 % entspricht. Bei der Bestimmung von kleinen Mengen Kupfer ist diese Genauigkeit vollkommen ausreichend.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode beschrieben Kupfer colorimetrisch auf Grundlage der Reaktion mit Rubeanwasserstoffsäure zu bestimmen. Weil unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Reaktion ausserordentlich spezifisch ist, eignet sich die Methode besonders gut für die Bestimmung des Kupfers in technischen Substanzen, die viele andere Metalle enthalten. Für die Kupferanalyse von Lager-, Schrift- und Lötmetallen auf diesem Wege wurde eine Analysenvorschrift gegeben.

Åbo (Finnland), Chemisches Institut der Åbo Akademie.

Literaturverzeichnis.

- E. Berl* und *G. Lunge*: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Verlag J. Springer (1932).
- H. und W. Biltz*: Ausführung quantitativer Analysen, Verlag S. Hirzel (1931).
- G. Kortüm* und *J. Grambow*: Colorimetrie und Spektralphotometrie als analytische Methoden. Z. f. angew. Ch. 58.183. (1940).
- P. Ray*: Metallverbindungen der Rubeanwasserstoffsäure. Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 3.118. (1926) durch Ch. Zbt. 1926. II. 2158.
- Mikrochemische Reaktion von Kupfer, Nickel und Kobalt mit Rubeanwasserstoffsäure. Z. f. anal. Ch. 79.94. (1929).
- A. Ringbom*: Om ljuselektriska metoders användning i kemien. Tekn. Föreningens i Finland Förhandl. N:o 6.139. (1939).
- Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden I. Z. f. anal. Ch. 115.332. (1939).
- A. Ringbom* und *F. Sundman*: Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden II. Z. f. anal. Ch. 115.402. (1939).
- F. D. and C. T. Snell*: Colorimetric Methods of Analysis. Chapman & Hall (1936).
- T. Teorell*: Photometrische Messung der Konzentration und Dispersität in kolloider Lösungen. Kolloid-Zeitschrift 53.322; 54.58. (1930).

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

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. fl.

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

Jodpreparat: *Collojod*, *Jodtheocalcium* tabl.

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

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

Maskmedel: *Aspidol* tabl.

Medel vid digestionsrubbingar: *Magnesium peroxyd*, (25%) tabl., *Pepsinsaltsyrepulver*, *Antacid* (Ca-silikat + Mg O₂), *Analsuppositorier*, *Hemoroidal-salva* m. m.

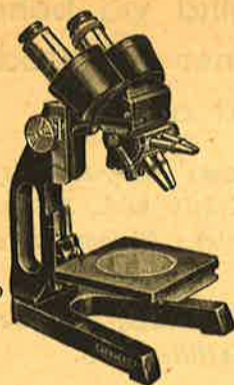
Närpreparat: *Närsocker för barn*, *Maltextrakt*, *Maltol*.

Organpreparat: *Extr. hepat.* (leverextrakt), *Ferro-hepton*, *Ovarial* tabl. (torkade och prep. ovarier), *Thyreoidea* tabl. (torkade sköldkörtlar) m. m.

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

Vitaminpreparat: *A-, B-, och C-vitamin-tabletter*, *Jecorin* (conc. fiskleverolja) m. fl.

Se alltid efter Medicas namn på etiketten!



REICHERT
MIKROSKOP



JENA
LABORATORIEGLAS



LABORATORIETILLBEHÖR

KEMIKALIER

omgående från lager eller
direkt från fabrikerna

HAVULINNA O y

H:fors - Bergg. 16 A - Tel. 61456 (växel)