

LI årg.

1942 N:o 3—4
December—Joulukuu

LI vuosik.

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN	SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA
--	--

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll, s. 55 — Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet under år 1942, s. 59 — Kemiska Sällskapet i Åbo protokoll, s. 61 — Berättelse över Kemiska Sällskapet i Åbo verksamhet under åren 1941—1942, s. 63 — *Walter Wahl*: Die Isotopenzusammensetzung von Dysprosium, s. 64 — *Per Ekwall*: Undersökning av ett respiratoriakt äggviteämne s. 67.

SISÄLTÖ

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja s. 55 — Suomen Kemistiseuran toimintakertomus v:lta 1942, s. 59 — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 61 — Turun Kemistiseuran toimintakertomus vuosilta 1941—1942, s. 61 — *Walter Wahl*: Die Isotopenzusammensetzung von Dysprosium, s. 64 — *Per Ekwall*: Respirattoorista munanvalkuaisainetta koskeva tutkimus s. 67.

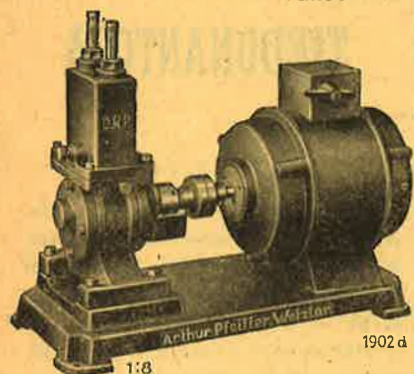
HELSINGFORS — HELSINKI
FINLAND — SUOMI

Pfeiffer's

högvakuumpumpar för laboratorier och drift

Sugkapacitet: 0,5—300 m³/tim.

Vakuum 1—10⁻⁶ mm Hg.



Vakuumpump „Labovac”
2,5 m³/tim.
0,05 mm Hg.
1 atö

Vakuummstrar
Kompressorer
Oljeundersökningsapparater
Metallprovningsapparater
Glasprovningsapparater
Gnistinduktorer

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 143

Generalrepresentant i Finland:

G. W. BERG & Co.

HELSINGFORS - FABIANSG. 14 - TEL. växel 20618

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

LI årg.

1942 No 3—4
December—Joulukuu

LI vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll, s. 55 — Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet under år 1942, s. 59 — Kemiska Sällskapet i Åbo protokoll, s. 61 — Berättelse över Kemiska Sällskapet i Åbo verksamhet under åren 1941—1942, s. 63 — *Walter Wahl*: Die Isotopenzusammensetzung von Dysprosium, s. 64 — *Per Ekwall*: Undersökning av ett respiratoriskt äggviteämne, s. 67.

SISÄLTÖ

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 55 — Suomen Kemistiseuran toimintakertomus v:ilta 1942, s. 59 — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 61 — Turun Kemistiseuran toimintakertomus vuosilta 1941—1942, s. 63 — *Walter Wahl*: Die Isotopenzusammensetzung von Dysprosium, s. 64 — *Per Ekwall*: Respirattoorista munanvalkuaisainetta koskeva tutkimus s. 67.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura

Möte — Kokous.

21. IV. 1942.

§ 1. Då inga löpande ärenden förelägo överlämnades ordet åt prof. *L. H. Borgström*, som höll ett föredrag om *kemiska reaktioner i det fasta tillståndet*. Medan kemisterna ännu vid sekelskiftet hyllade satsen »corpore non agunt nisi fluida» har man senare lärt känna en mängd reaktioner i fasta kristalliserade medier eller mellan fasta, kristalliserade ämnen. Redan 1890 hade *Spring* gjort experiment, vid vilka bl. a. metallers arsenider och sulfider framställdes genom sammanpressning under högt tryck, 10.000 atmosfärer, av pulverformiga blandningar av de resp. beståndsdelarna. Den kemiska om-sättningen försiggick icke endast under högt tryck utan långt under beståndsdelarnas eller deras blandningars smältpunkter. *Spring* och många andra med honom tillskrev trycket en speciell, reaktionsbefordrande inverkan, men senare undersökningar ha visat att det egentligen icke utövar något annat inflytande än att goda kontakter skapas mellan de mot varandra pressade kornens ytor.

I sin Metallographie av år 1914 kunde *Tammann* redan egna ett avsnitt åt metalliska reaktioner i fasta tillståndet, varvid han skiljer

mellan 1:o sönderfall av blandkristaller 2:o polymorfa omvandlingar och 3:o bildning eller sönderfall av föreningar. Han framhåller också att reaktionsmöjligheten icke nedsättes av att två reagerande substanser äro fasta och kristalliserade om endast det ena ämnet kan diffundera in i det andra med tillräcklig hastighet. Till en början ville kemisterna icke tro att de av *Tammann* och andra gjorda erfarenheter voro gällande även för ickemetalliska substanser, men tack vare hängivna forskare, såsom *J. A. Hedvall*, *Jander*, *Jost* och andra har det blivit klart att reaktioner i fasta tillståndet lätt äga rum och att man på detta sätt kan framställa föreningar ur pulverformiga blandningar av beståndsdelar långt under den lägsta smälttemperatur, som iakttagits inom de resp. systemen. Ofta är omsättningen vid vanlig temperatur så långsam att den icke alls kan konstateras, men vid uppvärmning kommer man till en värmenivå där reaktionshastigheten blir märkbar och vid ringa ytterligare höjning starkt stegras, så att man kan tala om en reaktionstemperatur i analogi med antändningstemperaturen hos brännbara gaser eller explosionstemperaturen hos explosiva blandningar. Vid noggrannare studium av reaktionshastigheterna har man funnit att de stiga enligt en formel $D=e^{-a+bt}$ där e = basen för de naturliga logaritmerna, t = temperatur och a och b konstanter. På teoretiska grunder kan man sluta sig till att reaktionerna i det fasta tillståndet i normala fall icke föra till jämviktstillstånd utan leder till att en av komponenterna fullständigt försvinner. Jämviktsslagen, som äro regeln vid reaktioner i gaser eller vätskor, kunna tänkas uppträda i det fasta tillståndet endast när blandkristaller eller s. k. fasta lösningar äro närvarande.

Under de senaste åren har en mängd arbeten sett dagen, som behandla teorier och hypoteser som förklara reaktionerna mellan fasta kroppar och deras förlopp. Inom olika områden av tekniken har man tillämpat de nya kunskaperna särskilt inom metallurgin, vid cementbränning och inom keramiken. Den geologiska vetenskapen har att söka förklaringen till många gåtfulla drag i berggrundens utseende hos arten och karaktären av de reaktioner, som utspelats i det fasta tillståndet och satt sin prägel på bergarternas bildning och om bildning.

Samfundets tack till föredragaren framfördes av ordföranden.

Möte — Kokous.

23. X. 1942.

§ 1. Ordföranden meddelade att de beställda särtrycken av *W. Hückels* artiklar om prof. *O. Aschan* i *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* och om »Aus der Geschichte der Terpenchemie» i »Die Naturwissenschaften» anlant och kunna beställas av sekretären. Prisen äro 20: — mk resp. 10: — mk plus 5: — mk expeditionsavgift.

§ 2. Dr. *Arne Sirén* höll härefter ett föredrag om *galvaniska element*. Efter att ha kastat en återblick på utvecklingen från Voltaelement till de nuvarande torrelementen redogjorde föredragaren för den fabrikmässiga tillverkningen av torrelement, varvid han huvudsakligen fäste uppmärksamheten vid depolarisatorerna och speciellt brunstenens inverkan och redogjorde för flere teorier som i detta avseende uppställts, bl. a. *Güntherschulzes*, som baserar sig på elektronteorin, samt *Drotsmanns*, som förklarar att den egentliga depolarisationen härrör av frigjord klorgas.

Denna teori ansågs likväl omöjlig då salmiaklösningen enligt densamma komma att fungera både som syra, bas och salt. Slutligen redogjorde föredragaren för de under de senaste åren i bruk tagna luftdepolarisatorelementen och framhöll deras goda och dåliga sidor jämförda med brunstenselement.

Efter föredraget yttrade sig prof. *Buch* och prof. *Wahl* samt föredragaren. Ordföranden framförde samfundets tack till föredragaren.

§ 3. Prof. *W. Wahl* lämnade ett meddelande om *dysprosiums isotopförhållande*, som ingår i Meddelandena. I anledning av föredraget yttrade sig ordföranden och föredragaren. Ordföranden framförde samfundets tack.

§ 4. Ing. *R. Holmström* talade om *färg- och fernissaindustrien i kristider*. Föredragaren lämnade en översikt av de problem denna industri nu har att kämpa med främst på grund av svårigheterna att erhålla råvaror. Han berörde utförligt de ansträngningar som göras för att ersätta det viktiga råmaterialet, linoljan, främst då med tallolja och nämnde i detta hänseende att en hel del lovande resultat uppnåtts. Slutligen berörde han möjligheterna att vid framställningen av målfärger tillämpa de nya metoder som utvecklats på emulsionsbasis.

Efter föredraget yttrade sig dr. *Gustafsson*, dr. *Enkvist*, dr. *Forsman*, ordföranden och föredragaren. Ordföranden framförde samfundets tack.

Möte — Kokous.

23. XI. 1942.

§ 1. Ordföranden uppläste en av dr. *B. Nybergh*, mag. *O. Ojala*, prof. *J. Palmén* och prof. *G. J. Östling* till samfundets styrelse riktad skrivelse i vilken föreslås att professorerna *Walter Wahl* och *Lars W. Öholm* måtte kallas till hedersledamöter av samfundet. Han meddelade att styrelsen enhälligt förordar förslaget, som även vann mötets understöd och bordlades i enlighet med stadgarna till följande möte.

§ 2. På styrelsens förslag invaldes följande nya medlemmar: dipl.ing. *Ingvald Kjellman* och dipl.ing. *Helge Mansner* föreslagna av prof. *W. Qvist* och dr. *A. Ringbom*, med.lic. *Inga Schröder* föreslagen av prof. *F. W. Klingstedt* och dr. *A. Ringbom* samt dipl. ing. *Jarl Gripenberg*, föreslagen av prof. *J. Palmén* och dr. *G. A. Nyman*.

§ 3. Prof. J. Palmén höll härefter ett föredrag om *den kemiska avdelningens vid Tekniska Högskolan nya studieprogram*. I anledning av föredraget uttalade sig ordföranden och föredragaren. Ordföranden framförde samfundets tack för föredraget. Efteråt företogs under prof. Palméns ledning en rundvandring i Högskolans återuppygda kemiska laboratorium.

Årsmöte — Vuosikokous.

16. XII. 42.

§ 1. För andra behandling upptogs i enlighet med föreskrifterna i stadgarna frågan om kallandet av professorerna W. Wahl och L. W. Öholm till hedersledamöter. Vid förrättat val blevo vardera enhälligt valda till hedersledamöter.

§ 2. Behandlades på årsmötet ankommande ärenden varvid till medlemmar av styrelsen för år 1943 utsågos: fil.dr. B. Nybergh ordförande, prof. K. Buch viceordförande, fil.mag. Onni O. Ojala sekreterare samt till övriga styrelsemedlemmar fil.mag. Albert Backman, fil.dr. T. Enkvist, ing. R. Holmström, fil.dr. A. Homén samt prof. W. Wahl och prof. G. J. Östling vilka enligt § 6 i stadgarna äro självskrivna medlemmar av styrelsen. Till redaktör utsågs sekreteraren, till kassör ing. J. W. Österman, till arkivarie ing. Anna Grönvik samt till revisorer dr. C. W. Chydenius och ing. S. Petander med fil.mag. Greta Borenius som suppleant.

Ett av kassören uppgjort approximativt budgetförslag för 1943, som bilagts styrelseprotokollet av den 11 december, godkändes.

Medlemsavgiften fastställdes att utgå oförändrat eller med 50: — mk per år, dock så att medlemmarna av Kemiska Sällskapet i Åbo erlägga endast 30: — mk per år.

Funktionärernas arvoden fastställdes att utgå med samma belopp som under år 1942.

Mötesdagarna fastställdes som tidigare till den 2dra fredagen i de i stadgarna förutsatta månaderna dock med rätt till de ändringar möjligheterna att erhålla möteslokalen i Ständerhuset kunna påkalla.

§ 3. Då prof. Wahl under tiden infunnit sig till mötet riktade sig ordföranden till honom i ett anförande och anhöll att han måtte mottaga kallelse till hedersledamot av samfundet. Prof. Wahl framförde sitt tack för utmärkelsen.

§ 4. Då pris icke utdelats ur bergsrådet Alfhans fond för premiering av uppsatser i kemi sedan 1939 meddelade ordföranden att styrelsen nu beslutat utdela tre pris nämligen åt prof. W. Wahl för hans masspektroskopiska arbeten, åt prof. H. Aspelund för hans uppsatser om kondensationer av oxysyrestrar och halogenfettsyreklorider och estrar med urinämne samt åt fil.dr. Ragnar Lydén för hans publikationer om uran (IV)-oxidens förhållande

till ädelmetallföreningar och uran (IV, VI)-oxidens förhållande till bikarbonatlösningar.

§ 5. Professor P. Ekwall höll ett föredrag om ett respiratoriskt äggviteämne, som ingår i Meddelandena och professor W. Wahl lämnade ett meddelande om samarium, varefter professor J. Palmén förevisade en ljudfilm som åskådliggjorde skyddsrockens användning och en stumfilm om Outokumpu kopparverk. Ordföranden framförde samfundets tack till föredragarna och till prof. Palmén.

Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet år 1942.

Avgiven vid mötet den 10 februari 1943.

Samfundet har sammanträtt till ordinarie möten under de i stadgarna förutsatta månaderna, nämligen den 17 februari, den 21 mars, den 21 april, den 23 oktober, den 23 november samt årsmötet den 16 december. Samtliga möten ha hållits i Ständerhuset med undantag för mötet den 23 november, då professor J. Palmén hade vänligheten inbjuda samfundets medlemmar till Tekniska Högskolans kemiska avdelning, där efter mötets slut en rundvandring i det återuppygda laboratoriet företogs under prof. Palméns ledning. Vår-ekursjonen företogs den 29 maj till O. Y. Airam A. B:s fabriksanläggningar i Helsingfors, där dr. A. Sirén hade vänligheten förevisa elementavdelningen samt vissa delar av glödlampsfabriken.

Programmen vid mötena ha upptagit följande 13 föredrag och meddelanden:

H. Aspelund: Några allmänna framställningsmetoder för sulfanilamider och sulfoner.

L. H. Borgström: Kemiska reaktioner i det fasta tillståndet.

K. Buch: Den industriella förbränningen och atmosfärens kol-syrehalt.

—»— Analytisk bestämning av extremt låga järnkonzentrationer med α : α^1 -dipyridyl.

Per Ekwall: Ett respiratoriskt äggviteämne.

R. Holmström: Färg- och fernissaindustrien i kristider.

F. W. Klingstedt: Kvävebestämning i vegetabilier.

B. Nybergh: Nya riktlinjer för kemisk förädling av skogsprodukter.

J. Palmén: Den kemiska avdelningens vid Tekniska Högskolan nya studieprogram.

A. Sirén: Om galvaniska element.

W. Wahl: Dysprosiums isotopförhållande.

—»— Om samarium.

G. J. Östling: Nyare framsteg inom kemoterapin.

Vid mötena närvaro i medeltal 23 medlemmar av samfundet, medan medeltalet för de fem närmaste föregående åren var 30. Laudaturstuderande i kemi vid Universitetet och kemisk-tekniska studerande vid Tekniska Högskolan ha varit inbjudna till samfundets möten.

Av Meddelandena utkom under året ett dubbelnummer 1—2 med ett sidoantal av 54. Medeltalet för närmast föregående tre år utgjorde 102.

Tidskriften har i den mån det under nuvarande förhållanden varit möjligt sänts till samma bibliotek och institutioner som tidigare och i utbyte har samfundet av samma orsaker mottagit endast en del av tidigare erhållna tidskrifter.

Samfundets medlemmar voro av Suomalaisten Kemistien Seura inbjudna att på deras möte den 22 april åhöra två föredrag, det ena av kansler Gust. Komppa och det andra av dr. Olli Ant-Wuorinen.

På årsmötet utdelade samfundet tre pris ur bergsrådet Alfthans fond för premiering av uppsatser i kemi, nämligen åt prof. W. Wahl för hans masspektroskopiska arbeten, åt prof. H. Aspelund för hans uppsatser om kondensationen av oxysyrestrar och halogenfettsyreklorider och -estrar med urinämne samt åt fil.dr. Ragnar Lydén för hans uppsatser om uran(IV)-oxidens förhållande till ädelmetallföreningar och uran(IV, VI)-oxidens förhållande till bikarbonatlösningar.

Som ett uttryck för sin uppskattning av professorerna Walter Wahls och Lars W. Öholms värdefulla insatser på den kemiska forskningens och undervisningens område i vårt land samt deras högt skattade verksamhet till fromma för Kemistsamfundet beslöt samfundet på årsmötet kalla dem till hedersledamöter.

Till medlemmar av samfundet ha under året invalts: dipl.ing. Ingvald Kjellman, dipl.ing. Helge Mansner, med.lic. Inga Schröder och dipl.ing. Jarl Gripenberg, inalles 4 personer.

Samfundet har att beklaga förlusten av ett antal medlemmar, som under året avlidit: för fosterlandet ingenjör E. Tunzelman v. Adlerflug, ävensom dir. G. K. Bergman, ing. E. Pyhälä och assistent E. Sandberg, Malmö. Dessutom har en medlem avgått. Medlemsantalet utgör vid årets utgång 280.

Styrelsen har haft följande sammansättning:

Ordförande: prof. G. J. Östling.

Viceordförande: fil.dr. Bertil Nybergh

Ledamöter: fil.mag. Albert Backman, fil.dr. T. Enkvist, ing. Ragnar Holmström, fil.dr. Arne Homén, prof. Walter Wahl, prof. L. W. Öholm ävensom

Sekreteraren: fil.mag. Onni O. Ojala.

Redaktör: sekreteraren, *kassör*: ing. J. W. Österman, *arkivarie*: ing. Anna Grönvik, *revisorer*: fil.dr. C. W. Chydenius och dr. G. Ehrnrooth samt *revisorssuppleant* fil.mag. Greta Borenus.

In fidem:

Onni O. Ojala.

Kemiska Sällskapet i Åbo — Turun Kemistiseura.

Möte. — Kokous.

27. X. 1942.

Protokoll, fört vid Kemiska Sällskapet i Åbo ordinarie möte tisdagen den 27 oktober 1942 i Åbo Akademi kemiska auditorium. Närvarande voro 19 medlemmar och 4 studerande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordföranden, prof. Qvist.

§ 1. Ordföranden förklarade mötet öppnat och hälsade de närvarande välkomna efter den långa paus, som förflutit sedan Sällskapet senast sammanträdde.

§ 2. Protokollet för Sällskapet möte den 16 maj 1941 justerades.

§ 3. Emedan årsmöte icke hållits i december 1941 och sålunda ingen ny styrelse valts, beslöt mötet på förslag av styrelsen, att den för år 1941 valda styrelsen skulle kvarstå jämväl för år 1942.

§ 4. Enär sekreteraren fil. mag. Ole Nynäs bortflyttat från orten valdes till sekreterare för återstoden av innevarande verksamhetsår fil. mag. Lisa Kajander. Till revisorsuppleant i stället för magister Kajander utsågs dipl. ing. Uno Sahlberg. Till ny styrelsemedlem för samma tid valdes dipl.ing. Arne Söderblom.

§ 5. Till ordinarie medlemmar invaldes diplomingeniörerna Ingvald Kjellman och Helge Mansner på förslag av prof. Qvist och dr Ringbom samt med.lic. Inga Schröder på förslag av prof. Klingstedt och dr Ringbom och skulle invalet underställas Finska Kemistsamfundets godkännande. Till extra medlem invaldes ingenjören Lars Johans på förslag av prof. Qvist och dr Ringbom.

§ 6. Bestämdes att ingen medlemsavgift skulle uppbäras för år 1942 samt att den tidigare fastställda medlemsavgiften för år 1941, mk 20:— skulle inkasseras samtidigt med medlemsavgiften för år 1943 i början av sistnämnda år.

§ 7. Professor *F. W. Klingstedt* höll ett föredrag om smörjoljesurrogat. Föredragshållaren redogjorde för framställningen av smörjoljesurrogat ur kåda, tjära och terpentinolja. Härvid berördes dels de kemiska reaktioner, som ifrågakomma vid råmaterialets omvandling till oljeartade produkter, dels de åtgärder man i vårt land hittills vidtagit för åstadkommande av nämnda surrogattillverkning. I anslutning till de försök i industriell skala, föredragaren varit med om att utföra berördes närmare möjligheterna för tillverkningen av smörjoljesurrogat ur tjära. Då landets behov av smörjolja åren före

kriget var ungefär 14.000 ton och då man ur hartsrik tjära erhållit 30—35 % oljesurrogat, inses utan vidare att möjligheten att framställa oljesurrogat i första hand helt sammanfaller med möjligheterna att erhålla tillräckliga mängder tjära. Detta är för närvarande en mycket svårlöst fråga.

I anledning av föredraget yttrade sig dipl. ing. Backman, professorerna Qvist och Ekwall samt föredragshållaren.

In fidem:

Lisa Kajander.

Årsmöte — Vuosikokous

11. XII. 1942.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapet i Åbo årsmöte fredagen den 11 december 1942 i Åbo Akademis kemiska auditorium. Närvarande voro 10 medlemmar och 1 studerande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes till en början av viceordföranden, dipl. ing. Lindén och från och med i § 3 nämnt ärende av ordf. prof. Qvist.

§ 1. Protokollet för Sällskapets möte den 27 oktober 1942 upplästes och justerades.

§ 2. Prof. *Per Ekwall* höll ett föredrag om *undersökning av ett respiratoriskt äggviteämne*. Sällskapets tack till föredragaren framfördes av viceordföranden.

§ 3. Ordföranden anmälde att Sällskapet erhållit en inbjudan att med en representant närvara vid Åbo Teknici r. f. — Turun Teknikot r. y. 50 års fest den 12 dec. Sällskapets styrelse hade beslutat att till representant utse ordföranden professor Qvist, som på Sällskapets vägnar skulle överlämna en adress till den jubilerande föreningen.

§ 4. Till ordinarie medlemmar i Sällskapet invaldes prof. *Einar Johannes Salmi* på förslag av professorerna Qvist och Klingstedt samt dipl. ing. *Gösta Ivar Juup* på förslag av professorerna Ekwall och Qvist och skulle invalet underställas Finska Kemistsamfundets godkännande. Till extra medlem invaldes docenten *Hilding Slätis* på förslag av professorerna Ekwall och Qvist.

§ 5. Medlemsavgiften för år 1943 fastställdes till mk 30: —.

§ 6. Förrättades val av funktionärer för år 1943. Härvid utsågs till ordförande: dipl. ing. Nils Lindén
viceordförande: prof. P. Ekwall
sekreterare: fil. mag. Lisa Kajander
medlemmar i styrelsen: prof. F. W. Klingstedt och dipl. ing.

Arne Söderblom

kassör: fil. mag. Anne-Marie Augustson

revisorer: prof. H. Aspelund och dipl. ing. Ossian Jansson

revisorsuppleant: dipl. ing. Uno Sahlberg.

§ 7. Årsberättelse för åren 1941 och 1942 föredrogs.

In fidem

Lisa Kajander.

Berättelse över Kemiska Sällskapet i Åbo verksamhet under åren 1941—1942.

Enär flere av Sällskapets medlemmar under hösten 1941 och våren 1942, varvid ingen föreläsningsverksamhet förekom vid Åbo Akademi, vistades på annan ort, sammanträdde Sällskapet ej under nämnda tid till några möten. Under våren 1941 och hösten 1942 hava sammanlagt 5 ordinarie möten hållits, samtliga i Åbo Akademis kemiska auditorium. Mötena ha i medeltal besökts av 12 medlemmar. Liksom tidigare ha äldre kemistuderande vid Åbo Akademi inbjudits att som gäster närvara vid mötena.

Vid dessa möten ha följande föredrag hållits:

Fil. dr *Adolf Metzger*: Om cementpetrografi.

Prof. *Per Ekwall*: Om aerosoler.

Prof. *Helge Aspelund*: Insulin.

Prof. *F. W. Klingstedt*: Om smörjoljesurrogat.

Prof. *Per Ekwall*: Undersökning av ett respiratoriskt äggviteämne.

Vid föreningen Åbo Teknici r. f. — Turun Teknikot r. y. 50-årsfest den 12 december 1942 representerades Sällskapet av sin ordförande, professor Qvist, som härvid på Sällskapets vägnar överräckte en adress.

Den av Sällskapet vid årsmötet år 1940 för år 1941 valda styrelsen, vars mandat senare förlängts att omfatta jämväl år 1942, har på grund av vissa avsägelser och bortflyttningar undergått en del ändringar. Följande personer hava sålunda varit funktionärer under de två verksamhetsåren 1941 och 1942, de tjuogoandra och tjugotredje åren i Sällskapets tillvaro.

Ordförande: dipl. ing. Arne Söderblom och professor Walter Qvist,

Viceordförande: professor Walter Qvist och dipl. ing. Nils Lindén,

Sekreterare: fil. mag. Ole Nynäs och fil. mag. Lisa Kajander,

Styrelsemedlemmar: professor F. W. Klingstedt, dipl. ing. Nils Lindén och dipl. ing. Arne Söderblom,

Kassör: fil. mag. Anne-Marie Augustson,

Revisorer: professor Helge Aspelund och dipl. ing. Ossian Jansson,

Revisorsuppleant: fil. mag. Lisa Kajander och dipl. ing. Uno Sahlberg.

Under åren 1941 och 1942 ha 7 nya ordinarie och 3 extra medlemmar invalts i Sällskapet och 6 medlemmar bortflyttat från orten, varför medlemsantalet den 31 december 1942 uppgår till 41.

Lisa Kajander.

Die Isotopenzusammensetzung von Dysprosium

von

Walter Wahl.

Die Isotopenzusammensetzung von Dysprosium ist zuerst von *Aston* bestimmt worden.¹⁾ *Aston* fand vier Isotopen 161, 162, 163 u. 164 und gibt folgende Häufigkeitsverteilung derselben an:

161	22 %
162	25 %
163	25 %
164	28 %

Aston hebt jedoch hervor, dass die Dispersion seiner Apparatur für eine genaue Photometrierung des Massenspektrums nicht hinreichte. Später hat *Dempster*²⁾ mit einer lichtstarken Apparatur noch zwei Isotopen 158 und 160 beim Dysprosium gefunden. Er schätzte die Häufigkeit derselben auf 0,1 und 1,5 %. Aus einer Zusammenstellung der Zahlen von *Aston* und *Dempster* berechneten *Hahn*, *Mattauch* und *Flügge*³⁾ das Atomgewicht des Dysprosiums auf 162,49, was gut mit dem Wert 162,46 der Internationalen Atomgewichtskommission übereinstimmt.

Während des Winterkrieges 1940 wurden von mir gleichzeitig mit der Neuaufnahme von Massenspektren der meisten übrigen seltenen Erden auch etwa 20 Spektren eines sehr reinen Dysprosiumpräparates das von *Hilger*'s bezogen (*Hilger Laboratory N:o 6402*) und von Professor *Prandtl* in München hergestellt worden war, aufgenommen. Hierbei wurde aber die von *Dempster* gefundenen Massenlinien 160 und 158 nicht beobachtet, auch nicht bei ziemlich langen Expositionszeiten, wo die Hauptmassenlinien stark überexponiert waren. Es wurden mehrere Spectren länger exponiert als die Aufnahmen bei *Gadolinium*, *Erbium* und *Ytterbium*, bei welchen die schwachen Linien 154, 164 und 170 ohne Schwierigkeit erhalten wurden. Die Häufigkeit des Isotops 160 muss deshalb

etwa zehn mal geringer sein als wie sie von *Dempster* geschätzt wurde, und das Isotop 158 überhaupt nur in Spuren vorhanden sein, sonst hätte die Linie 160 ähnlich den schwachen Gd, Dy, Er Linien erhalten werden müssen. Bei der Suche nach dem Isotop 160 wurde auf den Aufnahmen mit langer Expositionszeit eine schwache Massenlinie 165 erhalten. Das Präparat enthält folglich etwas *Holmium*. In der von *Hilger*'s dem Präparat beigegebenen Beschreibung wird erwähnt dass professor *Prandtl* das Präparat für reiner hält als das von *Hönigschmidt* und *H. Auer v. Welsbach* zur Atomgewichtsbestimmung verwendete, und dass er bei der spektroskopischen Untersuchung des Präparates nur Spuren (weniger als 0,02 %) von *Terbium* und *Holmium* gefunden hatte. Da auf die Massenspektren die *Terbium*linie 159 nicht hervortritt, dürfte das Präparat doch etwas mehr *Holmium* als *Terbium* enthalten. Eine chemische Atomgewichtsbestimmung dieses Präparates würde deshalb wohl ein um ein paar Einheiten der zweiten Dezimalstelle höheres Ergebniss aufweisen als das hier mitgeteilte, massenspektrometrische.

Viele Spektren der übrigen Isotope waren bei der Suche nach den seltenen Isotopen stark überexponiert und eine Photometrierung derselben war deshalb nicht möglich. Auch waren die Platten schon ziemlich alt und die Aufnahmen verschleiert und liessen sich nur teilweise mit dem *Zeiss*'chen selbstregistrierenden grossen Mikrophotometer photometrieren. Die brauchbaren Spektren wurden deshalb mit dem neuen nicht registrierenden *Zeiss*'chen Mikrophotometer (»Schnellphotometer») photometriert. Wenn man den 10 mm Objectivsatz dieses Instruments gegen den, dem selbstregistrierenden Mikrophotometer beigegebenen Mikroplanarsatz $f = 3,5$ cm austauscht, und den Objektentisch durch eine 11 mm hohe, lose aufgelegte Rahmenplatte erhöht, lassen sich die Spektren gut einstellen, und man erhält ein Instrument das sich für die genaue Photometrierung so grobkörniger Platten wie die benutzten »Q III» Platten vorzüglich eignet. Ich bin der Direktion des »Industriens Centrallaboratoriums» für die leihweise Überlassung des neuangeschafften Instruments zu vielen Dank verpflichtet.

Da die *Ifordschen* Q III Platten, die bei den Aufnahmen verwendet wurden, schon ziemlich alt waren und der Untergrund ziemlich stark verschleiert, konnten nur neun der aufgenommenen Spectren Photometriert werden, und neue Platten konnten zur Zeit nicht erhalten werden. Auf Grund der geringen Anzahl der Vermessenen Spektren und der Unsicherheit in Betreff der Mengenverhältnisse der seltenen Isotopen 158 und 160 können die aus diesen Messungen abgeleiteten Isotopenverhältnisse nur als annähernd richtig angesehen werden, da sie aber wohl doch die zur Zeit zuverlässigsten Zahlen darstel-

len*), können sie von Wert sein bis genauere Messungen ausgeführt werden können, was unter den jetzigen Verhältnissen noch lange dauern kann, weshalb sie hier veröffentlicht werden:

Masse der Isotopen		158	160	161	162	163	164
Bestim. v. Wahl	(Sp.)	(0,1)	21,1	26,7	24,8	27,3	
» » Aston		—	—	22	25	25	28
» » Dempster		0,1	1,5	—	—	—	—
Berechnet von Hahn, Flügge u. Mattauch		0,1	1,5	22	24	24	28

Aus den hier gefundenen Isotopenzahlen ergibt sich die mittlere Massenzahl des Dysprosiums 162,48 und das Atomgewicht 162,42. Dieser Wert ist um 0,036 lägre als der von Hönigschmidt und H. Auer v. Welsbach⁴⁾ direkt bestimmte Werte 162,456, der wiederum 0,034 lägre ist als die Atomgewichtszahl 162,49 die sich aus den Zahlen der untersten Zeile obiger Tabelle ergibt. Die Zahl 162,46 der Internationalen Atomgewichtskommission⁵⁾ entspricht dem Mittel beider aus den massenspektrographischen Messungen berechneten Zahlen.

*) Aston sagt selbst betreffend seinen Messungen an Dysprosium: »The work with Dysprosium was carried out during a rather poor setting of the discharge tube and the spectra obtained were weak».

Litteraturverzeichnis:

- 1) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. A. 146 (1934) 46.
- 2) A. J. Dempster, Phys. Rev. 53 (1938) 727.
- 3) O. Hahn, S. Flügge u. J. Mattauch, B. B. 73 (1940) A. 7.
- 4) O. Hönigschmidt u. H. Auer v. Welsbach, Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927) 289.
- 5) Bericht Internat. Atomgew. Komm. B.B. 73 (1940) A. 17.

Undersökning av ett respiratoriskt äggviteämne.

Av

Per Ekwall.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets årsmöte i Helsingfors den 16 dec. 1942.

Äggvitekemien är ett område, där synnerligen stora svårigheter möta forskaren, vare sig denne angriper dess problem med organiskens metoder eller den fysikaliska kemiens hjälpmedel. Väl vet man sedan länge att α -aminosyror utgöra en väsentlig beståndsdel i de naturliga äggviteämnena och att de enskilda aminosyrorna av allt att döma genom peptidbindningar äro förenade med varandra, men en mera ingående kännedom om proteinmolekylernas struktur har varit svår att vinna. Även dessa molekylers storlek har man haft svårt att få någon tillförlitlig uppfattning om; man har länge fått nöja sig med beräkningar av minimimolekylvikter på basen av något element eller någon aminosyra, som ingår i liten mängd i substansen. Här må erinras om, att t. ex. hämoglobinets minimimolekylvikt på detta sätt, ur Fe-halten, beräknats till ca 16.000.

Rätt tidigt kom man underfund med att äggviteämnena i lösning ge upphov till kolloida system. Dessa soler kännetecknas bl. a. av äggvitesubstansens amfolytiska karaktär. Denna beror som känt på de fria, joniserbara karboxyl- och aminosyror, som finnas, dels i polypeptidkedornas ändar, dels och framförallt i sidogrupper tillhörande tvåbasiska resp. tvåsyryga aminosyror. Dessa grupper stå i växelverkan med lösningens H^+ - och OH^- -joner; genom att H^+ -joner bindas eller frigöras, förändras gruppernas jonisation och följaktligen äggvitekolloidens laddningstillstånd. Detta påverkas emellertid också av andra joner, vare sig nu denna påverkan består i att odissocierade salter uppkomma eller i en elektrostatiske växelverkan. Ur äggviteämnenas maximala förmåga att binda H^+ - resp. OH^- -joner kan deras elektrokemiska ekvivalentvikt beräknas. Denna synes oftast ligga mellan 500 och 2.000. Kunskap om proteinets molekylarstorlek eller om dess partikelvikt i den kolloida lösningen kan självfallet ej vinnas på denna väg.

Bestämningen av partikelstorleken har stött på stora svårigheter. De sedvanliga metoderna ha antingen icke kunnat användas eller lett till otillförlitliga resultat. Så var länge fallet med beräkningarna på basen av det osmotiska trycket. Äldre mätningar tydde på en partikelvikt av t. ex. 5.000—30.000 för gelatin (Biltz) och ca 16.000 för hämoglobin (Hüfner och Ganser). Vid dessa försök beaktades emellertid ej membranjämviktens inverkan på det osmotiska trycket. Denna felkälla eliminerades vid Sörensens undersökning av äggalbuminet år 1917. Han kom därvid till en partikelvikt av 34.000. Senare (1925) visade Adair att korrektion måste införas även för vissa avvikelser från lagarna för utspädda lösningar. Då detta skedde, fann han för hämoglobin värdet 67.000 och på basen av Sörensens mätningar för äggalbumin 43.000.

Vid samma tid togs emellertid en alldeles ny metodik, den av The Svedberg i Uppsala utexperimenterade ultracentrifugeringsmetoden, i bruk vid undersökning av proteinsolernas partikelvikt och tack vare denna kunde forskningen under de följande 15 åren föras framåt på ett sätt, som annars ej varit möjligt.

I ultracentrifugen påverkas solen av ett starkt centrifugalfält. Det lösta ämnets sedimentation följes med optiska metoder. Härigenom blir det möjligt att bestämma sedimentationshastigheten och att beräkna den s. k. sedimentationskonstanten. Denna är en för varje substans karakteristisk storhet, vars storlek beror på de sedimenterande molekylernas eller partiklarnas massa och form. Ur densamma kan molekyl- resp. partikelvikten beräknas. (Sedimentationshastighetsmetoden). Man kan även centrifugera tills jämvikt inställt sig mellan sedimentation och diffusion, och ur den då rådande koncentrationsfördelningen beräkna molekyl- resp. partikelvikten (sedimentationsjämviktsmetoden).

Ultracentrifugeringsmetoden är överlägsen andra metoder bl. a. genom att den upplyser om en lösning innehåller molekyler av mer än en storlek. Är detta fallet kunna ofta de olika molekylvikterna bestämmas och man kan t. o. m. få en uppfattning om de olika ämnenas relativa mängder. Den nya metoden leder alltså i själva verket till en molekylviktsanalys.

I samband med proteinundersökningarna förbättrade och förfinade Svedberg och hans medarbetare även flera andra metoder, som visat sig vara till nytta vid undersökningen av proteinsolerna, bl. a. diffusionsmetodik, bestämningen av den elektroforetiska vandringshastigheten och bestämningen av strömningsdubbelbrytningen.

Man plägar numera skilja mellan tvenne klasser av äggviteämnen, fibrillära och globulära. De förra finnas i av äggvita bildade fibrer, vilka, såsom den röntgenografiska undersökningen visat, i fiberriktningen genomlöpas av långsträckta, sins-

emellan parallella huvudvalenskedor polypeptidkedor (sidenfibroin, kollagen, keratin). I sförriktningarna sammanhållas kederna, utom av mellanmolekylära krafter, ofta även genom huvudvalensbindningar (t. ex. —S—S—bindningar; måhända förekommer även saltbildning mellan fria karboxyl- och aminosgrupper). Dessa bindningar över sidokedor leda till en nätartad struktur, som kan medföra att substansen vid beröring med ett lösningsmedel blott sväller, men icke går i lösning. — I de globulära proteinernas kristaller förekommer i motsats härtill flerfaldigt veckade polypeptidkedor av begränsad längd. De äro lösliga och även i lösning synas molekylerna vara veckade. Då denaturering inträffar, synes emellertid en uträtning av kederna ske. Det är vid undersökningen av globulära proteiner, som den Svedbergiska metodiken lett till så vackra resultat.

De globulära proteinerna indelas efter sin löslighet i albuminer (lösliga i rent vatten), globuliner (olösliga i elektrolytfritt vatten, lösliga i vissa saltlösningar), prolaminer (lösliga i utspädd alkohol). Även proteiderna eller de sammansatta proteinerna, d. v. s. föreningar mellan proteiner och andra substanser, ha oftast globulär karaktär. Den icke av aminosyrerester bildade delen av deras molekyl, den s. k. prostetiska gruppen kan utgöras av fosforsyra, nukleinsyra, kolhydrat, diverse andra organiska rester o. s. v.

De respiratoriska äggviteämnena höra som känt till de sammansatta proteinernas grupp. De äggviteämnen som äro verkamma vid den yttre, till blodet lokaliserade andningen, uppdelas i fyra klasser.

Tabell 1. *Respiratoriska blodäggviteämnen.*

	Prostetisk grupp	Syreupptagning
Röda pigmenter	{ Hämoglobiner Erythrocruoriner } Tetrapyrrolering och Fe	1 Fe — 1 O ₂
Gröna pigmenter		
Rödbruna pigmenter	Hämerythrin	Organ rest. + Fe 3 Fe — 1 O ₂
Blåa pigmenter	Hämocyaniner Cu (1) (+ organ. rest?)	2 Cu — 1 O ₂

Hämoglobinerna äro som känt molekylföreningar mellan hämin, d. v. s. protoporfyrintets ferroförening och en äggvitekomponent, globin. Av det 2-värda järnets sex koordinationsställen besättas synbarligen fyra av pyrrolkvävet och en av globinet; vid den sjätte kan en mol O₂ bindas. Även erythrocruorinerna och chlorocruorinerna ha en ferroförening av ett porfyrin som prostetisk grupp. Däremot inneålla hämocyaninerna en komplext bunden kuprojon, eventuellt jämte en organisk rest.

Respiratoriska blodproteiner äro lätta att utvinna i ren form; risken för att de vid preparationen skola undergå förändringar är liten. De erbjuda därför ett utmärkt material för undersök-

ning av partikelstorleken hos soler av nativa globulära äggviteämnen. Vid de undersökningar som Svedberg och hans medarbetare utförde på 1920- och 30-talen spelade de respiratoriska proteinerna en stor roll.

Svedberg har framhållit, att han, då undersökningarna började, väntade sig, att äggvitesolerna skulle vara polydispersa. Detta hade visat sig vara fallet med oorganiska kolloiders lösningar och man hade på denna tid, d. v. s. vid medlet av 1920-talet, skäl att antaga, att även partiklarna i soler av organiska ämnen vore att betrakta som materiellklumpar av varierande storlek, bildade genom anhopning av vanliga små molekyler. Den partikelstorlek på 10.000—70.000 som man trots sig finna i proteinsolerna, syntes även peka i denna riktning; även de största molekyler, som organikerna dittills syntetiserat, nådde nämligen inte på långt när upp till dessa dimensioner, varför man då ännu överhuvudtaget icke var benägen att räkna med förekomsten av så stora molekyler.

Det första äggviteämne som undersöktes var ett hämoglobin. Svedberg fann mot förväntan att solen var monodispers, alltså att alla dess partiklar hade samma storlek. Snart kunde han konstatera, att regeln är, att de lösliga proteinerna, såväl respiratoriska som andra, i nativt tillstånd antingen äro monodispersa eller paucidispersa, d. v. s. att de antingen uppträda med partiklar av en enda eller av ett fåtal väldefinierade storlekar. Hämoglobinets partikelvikt befanns vara 68.000, i överensstämmelse med Adairs kort förut ur det osmotiska trycket beräknade värde. Detta är fyra gånger den minimimolekylvikt, som man på grund av järnhalten kommer till. Varje hämoglobinpartikel innehåller således fyra prostetiska grupper med var sin Fe-atom.

I fortsättningen undersöktes hämoglobiner från ett stort antal olika däggdjur, fåglar och fiskar och det visade sig att partikelstorleken är praktiskt taget densamma hos alla dessa djur. Även reptilernas och amfiibiernas hämoglobin har partiklar av nästan samma storlek. Men hos dessa sistnämnda djur uppträda därjämte dubbelt så stora hämoglobinpartiklar.

En enda grupp av ryggradsdjuren, rundmunnarna (Cyclostomata), till vilken våra nejonögon höra, visar en avvikelse härifrån. Deras blodprotein uppträder i partiklar, vilkas vikt blott är fjärdedelen av hämoglobinets. Detta protein anses höra till erythrocrurinerna.

En annan överraskande upptäckt gjordes, då man gick över till att undersöka evertebraternas respiratoriska äggviteämnen. Här påträffades i en del fall blodproteiner, vilkas partikelvikt belöper sig till flera miljoner. Så fann man t. ex. för erythrocrurin från dagmasken ca 3.000.000, och för hämocyanin från vinbergssnäckan ca 9.000.000.

De respiratoriska proteinernas partikelstorlek varierar således inom mycket vida gränser, från ca 17.000 till ca 9.000.000. Men det märkliga är, att icke vilken partikelstorlek som helst, synes kunna förkomma, utan att man blott finner ett begränsat antal viktsklasser företrädda. En viss variation förekommer visserligen inom varje viktsklass, men den är i regel mindre än 10 %. Det har vidare visat sig, att de större partikelvikterna äro enkla multipler av de lägre. Ja man kan uttrycka alla som multipler av en minsta enhet ca 17.000. Detta må åskådliggöras genom en tabell ur ett av Svedbergs arbeten, upptagande sedimentationskonstanter och partikelvikter för röda blodproteiner. Den visar vilka viktsklasser som uppträda.

Tabell 2. *Sedimentationskonstanter och molekylvikter hos röda blodproteiner.*

Antal hämingrupper per molekyl	Sedimentationskonstant $S_{20} \cdot 10^{13}$	Molekylvikt	
		Ur ultracentrifugeringsbestämningar	Ur antalet hämingrupper per molekyl
1	1,9	18.100	17.150
2	3,5	34.500	34.500
4	4,4	68.000	69.000
(8)	(7,1)	(150.000)	138.000
(16)	(11,6)	(290.000)	280.000
24	16,3	400.000	420.000
(48)	(22,4)	(780.000)	840.000
96	33,7	1.590.000	1.680.000
192	{ 57,4	{ 3.000.000	3.360.000
	{ 60,9	{ 3.040.000	—

Svedbergs multipellag gäller även för andra äggviteämnen än de respiratoriska. Detta visar att alla proteiner måste vara uppbyggda enligt en enhetlig plan.

Ännu en intressant upptäckt måste beröras i detta sammanhang. Den gäller partikelstorlekens beroende av lösningens pH. Vid bestämda pH-värden uppträda nämligen dissociations- resp. associationsfenomen. Isynnerhet hämocyaninerna ge många utmärkta exempel på detta pH-beroende. Här plägar en dissociation stegvis ske i partiklar som äro hälften, en åttendedel, en sextonedel av huvudkomponenten. Denna dissociation är mer eller mindre reversibel; då miljöns pH förändras i motsatt riktning, sker en association tillbaks till de ursprungliga partiklarna.

Svedberg har framhållit att allt detta visar, att äggviteämnenas partiklar besitta individualitetens särmarke. Deras massa kan ej förändras kontinuerligt som hos vanliga kolloidpartiklar. Tvärtom synas de vara uppbyggda enligt en plan, som gör varje atom oundgänglig, så att partikeln individualitet går förlorad även om blott en enda atom avlägsnas. Därför

måste dessa partiklar betraktas som verkliga molekyler, även om dessa äro av jätteformat.

Att tvenne proteiner ha lika stora molekylvikter behöver naturligtvis ej betyda att de äro kemiskt identiska. Detta kommer tydligt till synes vid studiet av deras elektriska egenskaper. Sålunda skilja sig t. ex. de olika ryggradsdjurens hämoglobiner från varandra beträffande den isoelektriska punktens läge och den elektroforetiska vandringshastighetens pH-avhängighet. Denna olikhet i de elektrokemiska egenskaperna beror synbarligen på att deras molekyler innehålla delvis olika aminosyror.

Någon inblick i äggvittemolekylernas byggnad har på senaste tid vunnits, genom att man kunnat visa, att aminosyrornas anordning i polypeptidkederna är underkastad en viss regelbundenhet, så att samma aminosyra eller grupp av aminosyror återkommer efter vissa intervaller (Waldschmidt-Leitz; M. Bergmann o. Niemann). Måhända kommer studiet av äggvitämnenas spjälkning med rena enzymer, som blott angripa bindningarna mellan bestämda aminosyror, men lämna de övriga intakta, att kunna ge en djupare inblick i denna anordning. I detta sammanhang må den s. k. cyklohypotesen nämnas, vilken försöker ge en föreställning om proteinmolekylens byggnad. Den räknar med ett nätverk av ringbildningar, diazin- och triazinringar, bildade genom att sekundära bindningar uppkommit mellan CO- och NH-grupper i icke närliggande aminosyrerester i peptidkeden (Wrinch). Denna hypotes synes ge en möjlighet att förklara Svedbergs multipellag. Från organiskt håll ha dock invändningar gjorts mot densamma. Emellertid torde det knappast vara för djärvt att förmoda, att forskningen med tillhjälp av de olika experimentella hjälpmedel, som nu stå till buds, framförallt de röntgenografiska metoderna och den Svedbergska metodiken, inom en icke allt för avlägsen framtid skall förmå kasta ljus över den plan, som ligger till grund för äggvittemolekylernas uppbyggnad.

Studiet av de dissociationsförlopp som äro karakteristiska för många äggvitämnen synes härvid vara av stort intresse. Undersökningar i denna riktning ha på senare tid sett dagen. Sålunda disputerade en av Svedbergs elever, S. Brohult, år 1940 med en ingående undersökning över hämocyaninet från vinbergssnäcken, *Helix pomatia*, och de faktorer som påverka dess dissociation. Brohult kunde bl. a. visa att dissociationen utom av pH även påverkas av närvarande salter, varvid såväl katjonernas som anjonernas värdighet är av betydelse. Dessutom synas vissa joner kunna utöva en alldeles speciell verkan. Också icke-elektrolyter, såsom sockerarter, glycerin och urinämne framkalla dissociation. Brohult undersökte även verkan av ultraviolett ljus, α -strålar och ultraljud; dessa förorsaka en spjälkning av hämocyaninmolekylen i halva molekyler. Denna

process är emellertid i stort sett irreversibel och därför ej direkt jämförbar med den egentliga, genom förändringar av lösningens surhet förorsakade dissociationen. Troligt är att den leder till en uppspjälkning av peptidbindningar, vilket däremot ej synes kunna vara fallet vid pH-dissociationen.

Då jag år 1941 vistades i Uppsala, för att på ort och ställe göra mig förtrogen med den där utarbetade experimentella metodiken, fick jag tillfälle att deltaga i bearbetningen av aktuella proteinproblem. Min undersökning gällde ett hämocyanin, det respiratoriska äggviteämnet i snäcken *Paludina vivipara*s blod. Den utfördes i samarbete med docenten Brohult.

Paludina vivipara är en mollusk, liksom *Helix pomatia* tillhörande klassen Conchifera och underklassen Gastropoda. Han- och hondjur förekomma. Egendomligt nog föder denna snäcka levande ungar. Den lever i sötvatten. De exemplar, vilkas blod gävo mig mitt utgångsmaterial, voro tagna i Mälaren nära Uppsala eller i tillflöden till Mälaren.

Då det visade sig omöjligt att nå hjärtsäcken och uttaga blodet direkt ur denna, blev jag tvungen att skära av snigelns fot och uppsamla den uttrinnande vätskan. Blodet är blåfärgat av löst hämocyanin. I beröring med luft upptas syre, varvid den blå färgen djupnar.

Enligt Hernler och Philippi innehålla molluskernas hämocyanin 0,25 % Cu. Hämocyaninets syreförening oxihämocyaninet har ett absorptionsband vid 3.460 Å och ett annat vid 5.570 Å. Båda äro att tillskriva den prostetiska gruppen. Ett tredje absorptionsband vid 2.780 Å är däremot bundet till proteinkomponenten. Det återfinnes hos alla respiratoriska och även andra proteiner, som innehålla cykliska aminosyror. (Dheré, Roche.)

Vid inverkan av kaliumcyanid avspjälks hämocyaninets koppar. Proteinresten kan på nytt fås att förena sig med kopparn (Kubowitz).

Pedersen (1933) har funnit att *Paludina vivipara* hämocyaninets isoelektriska punkt ligger vid pH 4,71. Svedberg och Hedenius (1934) ha ultracentrifugerat detsamma och funnit sedimentationskonstanten 97.

Jag inriktade mig till en början på att undersöka *Paludina vivipara* hämocyaninets stabilitet vid olika pH-värden och att bestämma de olika komponenternas molekylvikter. Sedimentationshastighetsmetoden kom härvid till användning.

Hämocyaninlösningarna bereddades genom att utspäda blod med bufferlösning av önskat pH och känd salthalt. Efter dialys mot den rena buffern i minst 12 tim. var lösningen färdig för undersökning i ultracentrifug.

Då det bland mina värda åhörare måhända finnes någon, som icke känner till ultracentrifugen, skall jag med ledning

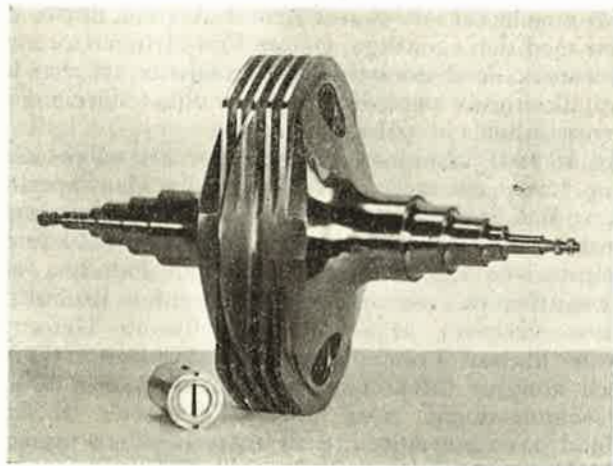


Fig. 1. Rotor och cell.

av några bilder försöka åskådliggöra arbetet med densamma.

Ett litet prov av lösningen (ca 1 ccm) fylls i en cell med sektorformad behållare mellan parallella kvartsfönster. Cellen sättes in i ultracentrifugens rotor. I fig. 1 äro en rotor och en cell avbildade. Rotorn är tillverkad av krom-nickelstål. Den drives med tillhjälp av små turbiner som sättas i rörelse genom tryckolja; dessa synas å fig. 1 på rotoraxelns ändrar. Fig. 2 visar ett vertikalsnitt genom en oljecentrifug. Rotorn är innesluten i ett stålhus, som skydd mot explosioner. För att förhindra uppvärmning genom friktion, får rotationen ske i förtunnad vätgas. Figg. 3 och 4 visa ultracentrifugens jämte del tillhörande biapparaters uppställning i laboratoriet.

Med denna typ av den Svedbergska ultracentrifugen har man varit uppe ända i 140.000 varv per minut. I de starka centrifugalfält om ca 1.000.000 ggr tyngdkraften som sålunda erhållas visar t. o. m. socker och koksalt en svag men tydlig sedimentering. I allmänhet går man dock ej högre än till ca 60—70.000 varv per minut och vid undersökningen av hämocyaninet med dess stora molekyler äro lägre varvtal tillfyllest. Jag har utfört centrifugeringarna med 25.000—45.000 varv per min. vilket med de rotorerna och celler som använts ger centrifugalfält på ca 50.000—150.000 ggr tyngdkraften.

Hämocyaninets sedimentation leder till koncentrationsförskjutningar i lösningen. I cellen utbildas en gränssyta mellan sedimenterande substans och rent lösningsmedel. Denna gränssytas förskjutning med tiden, sedimentationshastigheten, kan man följa med optiska metoder. Tidigare användes uteslutande

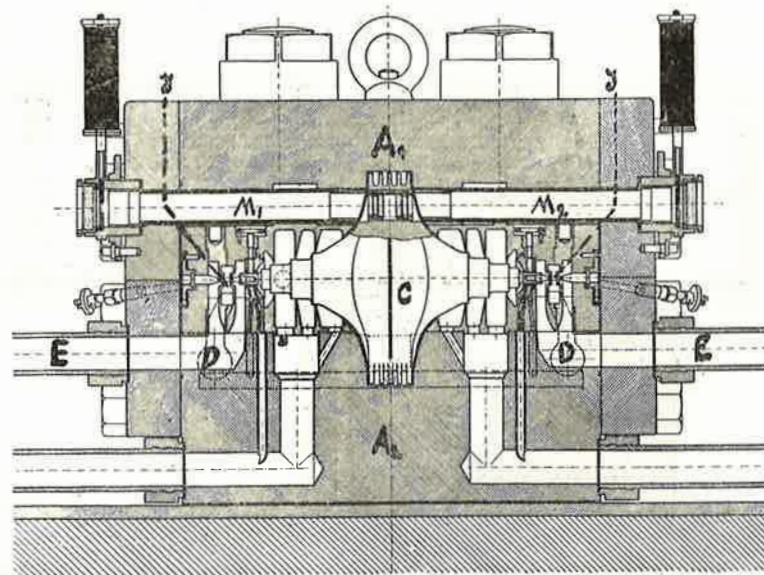


Fig. 2. Vertikalsnitt genom oljeturbinultracentrifug. A₁, A₂ centrifughus, C rotor, D turbinoljeinlopp, E turbinoljeutlopp, I turbiner, M₁, M₂ ljuskanal.

en ljusabsorptionsmetod, numera ha metoder grundande sig på ljusbrytningen, framförallt den av docenten Lamm i Uppsala utarbetade skalmetoden, alltmera kommit i bruk. Vid ifrågasvarande hämocyaninundersökning användes denna senare metod.

Vid arbete enl. skalmetoden fotograferas en transparent skala genom centrifugcellen. Skalan är placerad mellan lamphuset och centrifugen. Koncentrationsfallet i gränssytan inne i lösningen förorsakar en optisk inhomogenitet, som ger upphov till en deformation av den på en fotografisk plåt projicerade skalbild. Den övre skalan A i fig. 5 återger en dylik deformerad skalbild. Den undre B återger en referensskala, d. v. s. en skalbild tagen vid ett blindförsök. Den skalstrecksförskjutning Z, som uppkommer på avståndet x från rotationsaxeln, är proportionell mot derivatan av brytningsexponenten $\left(\frac{dn}{dx}\right)$:

$$Z = k \cdot \frac{dn}{dx}$$

k = en konstant som avhänger av de apparativa betingelserna. Z får man genom att komparera skalan med referensskalan. Den grafiska framställningen av sambandet mellan skalstrecksförskjutningarna Z (ordinatan) och skalstrecken (abscissan) ger en kurva med utpräglat maximum, ett sedimentationsdia-

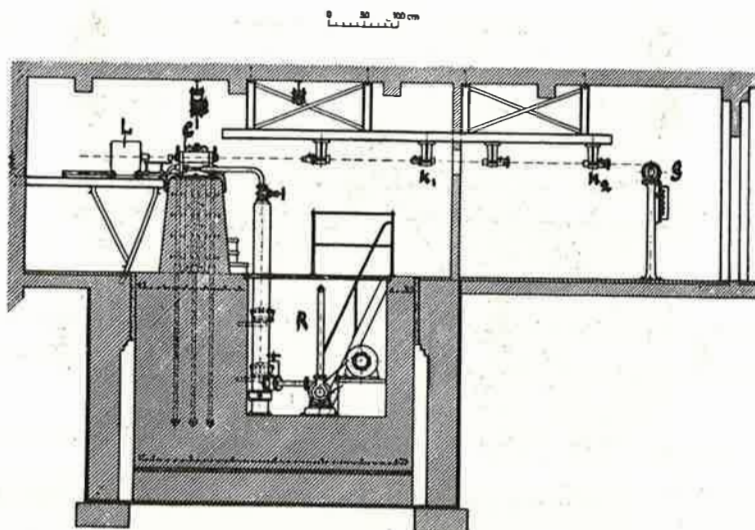


Fig. 3. Ultracentrifugens uppställning. L lampus, C ultracentrifug, R kompressoranläggning, K₁, K₂ kameraanordning, S stroboskop.

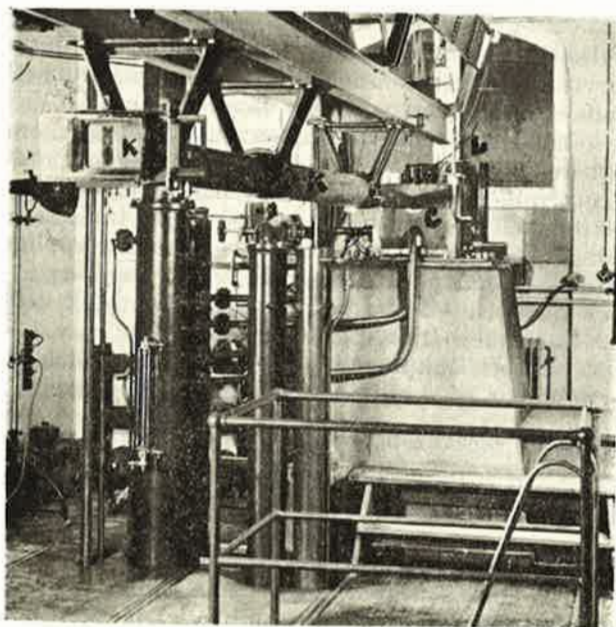


Fig. 4. Bild från ett oljeturbinultracentrifuglaboratorium. L lampus, C centrifug, K kamera.

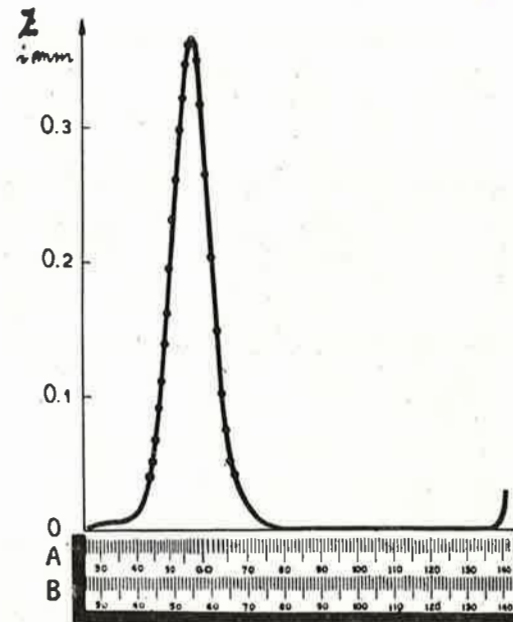


Fig. 5. Skalbilder och sedimentationsdiagram.

gram. Allt eftersom substansen sedimenterar, förskjuts gränsvytan utåt och därmed det område av skalan, där den största skalstrecksförskjutningen uppträder. På dem tid efter annan tagna skalbilderna och å de på basen av dem konstruerade sedimentationsdiagrammen kan man följa sedimentationens förlopp. Fig. 6 visar en serie sådana sedimentationsdiagram. Maximum förskjuts alltmera mot höger. Om i lösningen finnas flera ämnen, som sedimentera olika snabbt, så får man ett maximum för varje ämne.

Skalmetoden möjliggör en mycket noggrann bestämning av sedimentationshastigheten. Sedimentationshastigheten dx/dt på avståndet x från rotationsaxeln är proportionell mot x och kvadraten på rotorns vinkelhastighet, ω :

$$\frac{dx}{dt} = s \cdot \omega^2 \cdot x$$

s är den s. k. sedimentationskonstanten, som anger sedimentationshastigheten i enhetsfältet

$$s = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 \cdot x}$$

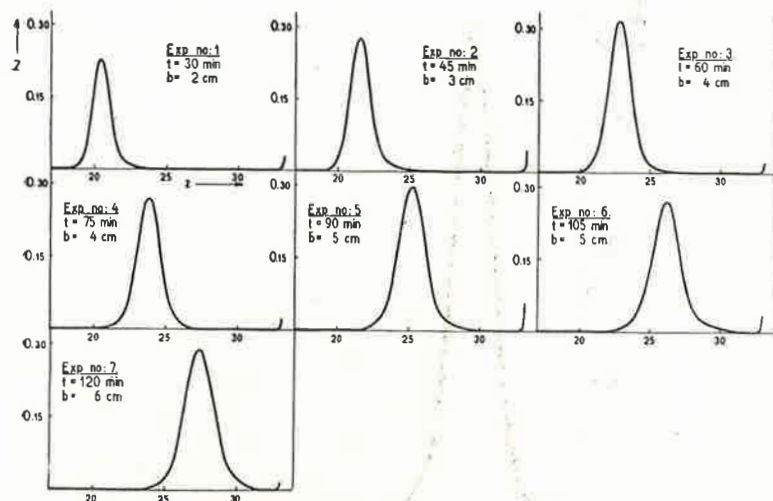


Fig. 6. Sedimentationsdiagram för olika tidpunkter efter ultracentrifugerin-
gens början.

I ett givet lösningsmedel och för en given temperatur är s en för det sedimenterande ämnet karakteristisk storhet, som avhänger av partiklarnas massa och form. I regel kan man för beräkning av s använda uttrycket:

$$s = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\omega^2 \cdot x_1 + x_2}{2}$$

där x_1 och x_2 är gränssytans avstånd från rotationsaxeln vid tiderna t_1 och t_2 . Den vid försökstemperaturen $t^\circ\text{C}$ bestämda sedimentationskonstanten räknas om till standardtemperaturen 20°C och rent vatten som lösningsmedel.

$$s_{20} = s_t \cdot \frac{\eta_t}{\eta_{20}} \cdot \frac{1 - V_{20} \rho_{20}}{1 - V_t \rho_t}$$

η_t = mediets viskositet vid $t^\circ\text{C}$; η_{20} = vattnets viskositet vid 20°C .

ρ_t = mediets täthet vid t° ; ρ_{20} = vattnets täthet vid 20°C .
 V = hämocyaninets partiella specifika volym i det använda mediet vid $t^\circ\text{C}$.

V_{20} = hämocyaninets partiella specifika volym i samma medium vid 20°C .

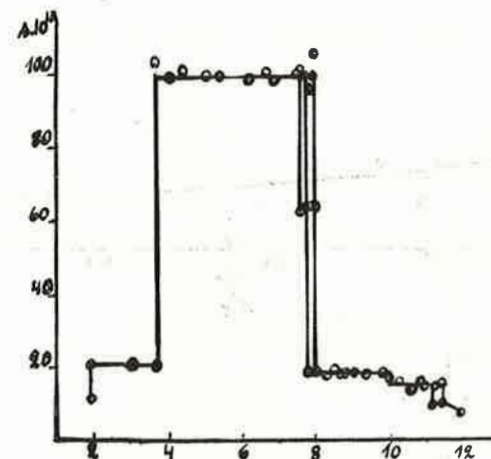


Fig. 7. *Paludina vivipara* hämocyaninets pH-stabilitetsdiagram.

Vid bestämning av *Paludina vivipara* hämocyaninets sedimentationskonstant i närheten av den isoelektriska punkten erhöles värdet $99 \cdot 10^{-13}$. Här är hämocyaninlösningen monodispers, ingen annan sedimenterande substans finns i den. Samma s -värde och fullständig monodispersitet återfinns inom ett rätt brett område sträckande sig över mer än tre pH-enheter. Vid utforskandet av pH-stabiliteten användes lösningar med jonstyrkan $\mu = 0,2$. Där så behövdes tillsattes NaCl för att få detta värde. Fig. 7 återger *Paludina vivipara* hämocyaninets stabilitetsdiagram.

Mellan pH 4 och 7,5 finns blott ett slags molekyler, det med sedimentationskonstanten $99 \cdot 10^{-13}$. Vid pH 3,7 uppträder utom denna huvudkomponent, en annan, som sedimenterar långsammare och alltså har lägre molekylvikt, $s = 21 \cdot 10^{-13}$. I något surare lösningar är huvudkomponenten försvunnen och ända ned till pH 1,9 finnas endast de mindre molekyler, som bildats vid hämocyaninets dissociation. Vid sistnämnda pH-värde uppträder en ny komponent med $s = 11 \cdot 10^{-13}$. På den alkaliska sidan av den isoelektriska punkten får man gå ända till pH 7,6 förrän en dissociation inträffar. Till att börja med uppträder då, utom huvudkomponenten, en som har sedimentationskonstanten $63,5 \cdot 10^{-13}$. Vid ett obetydligt högre pH-värde uppträder ytterligare en ny komponent med sedimentationskonstanten $18 \cdot 10^{-13}$. Inom ett mycket smalt område upp till ca pH 8 har man alltså paucidispersa lösningar med tre slag av molekyler med olika molekylvikter. Därpå blir dissociationen fullständig och mellan pH 8 och 10 finnas endast hämocyaninmolekyler med sedimentationskonstanten 18. I mera alka-

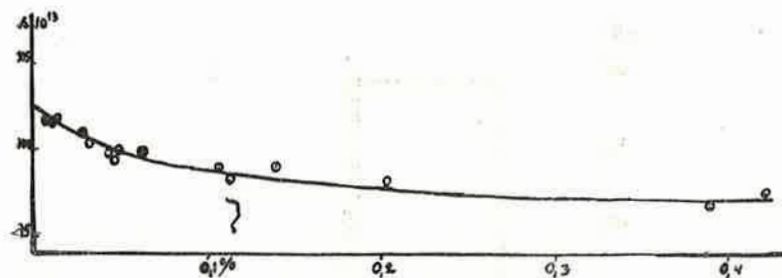


Fig. 8. Huvudkomponenten.

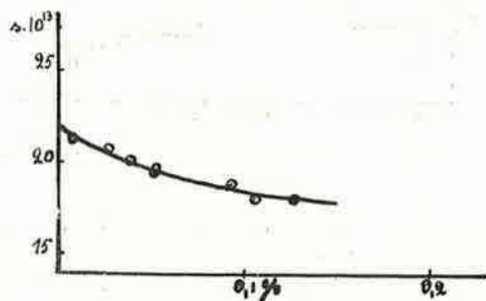


Fig. 9. Dissociationsprodukten pH 8—10.

liska lösningar går dissociationen vidare, först uppträda dissociationsprodukter med sedimentationskonstanten 16—14, därpå med $s = 10$ och ännu lägre.

För substanser med långsträckta molekyler varierar sedimentationskonstantens storlek med koncentrationen. Man måste då extrapolera till koncentrationen noll. Då hämocyaninets sedimentationskonstant visar en viss koncentrationsavhängighet bestämde jag s vid olika utspädningar. Fig. 8 och 9 visa sedimentationskonstantens koncentrationsberoende för huvudkomponenten och för den mellan pH 8 och 10 förekommande dissociationsprodukten. För den förra fås gränsvärdet 102,5 och för den senare $21,8 \cdot 10^{-13}$ vid koncentrationen noll.

Molekylvikten kan beräknas ur sedimentationskonstanten med tillhjälp av formeln

$$M = \frac{R T s}{D (1 - V_{20} \rho_{20}^{\circ})}$$

där R är gaskonstanten, T den absoluta temperaturen och D diffusionskonstanten. Vid härledningen av denna formel har Svedberg förutsatt, att den vid molekylernas fria diffusion gällande molära friktionskoefficienten är lika med den, som gäller vid deras sedimentering.

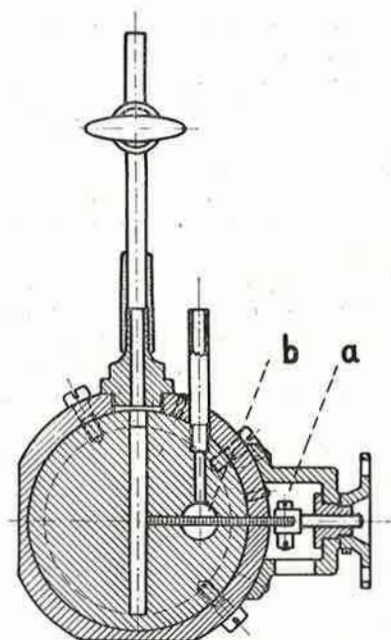


Fig. 10. Diffusionscell.

För att kunna genomföra molekylviktsberäkningen fordras alltså kännedom om diffusionskonstanten. För de båda ovan nämnda hämocyaninkomponenterna bestämdes därför denna.

Vid diffusionsmätningarna användes en av Lamm utarbetad metodik. Diffusionscellens konstruktion synes å fig. 10. I cellen är lösningen innesluten mellan parallella glasplattor. Lösning fylls på i nederdelen, varpå denna avstänges med en förskjutbar skiljevägg (b). Överdelen fylls med den bufferlösning som tjänar som medium. Då skiljeväggen dras ut försiktigt, får man en skarp skiljeyta. Diffusionens fortskridande med tiden följes optiskt med användande av skalmetoden. Ur kurvan för skalstrecksförskjutningen kan man med tillhjälp av en av Wiener härledd likhet för sambandet mellan brytningsexponentens gradient och diffusionskonstanten beräkna den senare. Lamm har angivit flera beräkningssätt; här må anföras följande uttryck:

$$D = \frac{A^2}{4 \pi t H_{\max}^2}$$

H = den av diffusionskurvan och abskissan begränsade ytan.
 A_{\max} = kurvans maximala höjd. t = diffusionstiden.

Diffusionskonstanten omräknas så till standardbetingelser, diffusion i rent vatten vid 20° C.

För *Paludina vivipara* hämocyaninets huvudkomponent erhöles $D = 1,09 \cdot 10^{-7}$ (medelvärde av tre försök) och för dissociationsprodukten mellan pH 8 och 10 $1,79 \cdot 10^{-7}$ (ett försök).

Paludina vivipara hämocyaninets specifika volym har ej bestämts; utan har motsvarande värde för *Helix pomatia* hämocyaninet (Svedberg och Chirnoaga 1928) $V_{20} = 0,738$ kommit till användning.

Med dessa data fås följande molekylvikter: för huvudkomponenten 8.700.000 och för dissociationsprodukten 1.130.000. — Den dissociationsprodukt, som har sedimentationskonstanten 63,5, är så instabil, att det ej varit möjligt vare sig att extrapolera s-värdet till oändlig utspädning eller att bestämma diffusionskonstanten experimentellt. För att likväl få ett ungefärligt värde på dess molekylvikt har jag, genom att jämföra data för de olika komponenterna av *Paludina* hämocyaninet med motsvarande data för *Helix pomatia* hämocyaninet, uppskattat s till $64,5 \cdot 10^{-13}$ och D till $1,43 \cdot 10^{-7}$. Härur fås molekylvikten 4.180.000. Denna är sannolikt något för låg.

Tabell 3. Molekylära konstanter för *Paludina vivipara* hämocyaninet.

S_{20}	D_{20}	V_{20}	M exp	M ber. enl. multipellagen	f/f_0
$102,5 \cdot 10^{-13}$	$1,09 \cdot 10^{-7}$	0,738	8.700.000	$512 \cdot 17.600 = 9.010.000$	1,43
($64,5 \cdot \text{ »}$)	($1,43 \cdot \text{ »}$)	»	(4.180.000)	$256 \cdot 17.600 = 4.510.000$	»
21,8 · »	1,79 · »	»	1.130.000	$64 \cdot 17.600 = 1.130.000$	1,72

Molekylviktsvärdena visa att dissociationen sker i halva och åttondedels molekyler. Tabellen upptar även molekylviktsvärden, M_{ber} , som beräknats enligt Svedbergs multipellag, varvid 17.600 tagits som enhet. De beräknade och experimentella värdena skilja sig blott med 3,5, 7,0 resp. 0 % från varandra. Såväl sedimentations- som diffusionskonstanterna och molekylvikterna ligga mycket nära de värden, som Brohult funnit för motsvarande komponenter av *Helix pomatia* hämocyaninet.

Om gaslagarna gälla, kan den molära friktionskonstanten f för en substans beräknas ur diffusionskonstanten:

$$f = \frac{R \cdot T}{D}$$

Då man känner molekylvikten kan man också beräkna den molära friktionskonstant f_0 , som molekyler med samma vikt och volym skulle ha, i fall de vore kompakta, sfäriska och osolvatiserade

$$f_0 = 6 \pi \cdot \eta \cdot N \left(\frac{3 M \cdot V}{4 \pi \cdot N} \right)^{1/3}$$

N är Avogadros konstant.

Om för en substans förhållandet $f/f_0 = 1$ så måste dess molekyler vara kompakta klot och kunna ej vara solvatiserade i märkbar grad. D $f/f_0 > 1,0$ så äro molekylerna antingen asymmetriska eller solvatiserade eller bägge delarna. De i tabell 2 införda f/f_0 -värdena synas visa att *Paludina* hämocyaninets molekyler äro långsträckta. Om man betraktar dem som utdragna rotationsellipsoider så kan deras längd för alla komponenterna beräknas till ca 1.000—800 Å. Att alla komponenterna äro ungefär lika långa synes tyda på att molekylerna spjälkas på längden vid dissociationen.

Även i detta hänseende likna *Paludina vivipara* och *Helix pomatia* hämocyaninerna varandra. Mätningar av strömningsdubbelbrytningen, utförda av Björnsthäl och Snellman, ha bekräftat att *Helix pomatia* hämocyaninets huvud- och dissociationskomponenter verkligen äro lika långa, 890 Å och att dissociationen här alltså måste bestå i en spjälkning på längden. Även för *Paludina* hämocyaninet är en dylik undersökning planerad, men har ännu ej hunnit utföras.

Även om de molekylära konstanterna för *Paludina vivipara* och *Helix pomatia* hämocyaninerna alltså äro mycket lika varandra, så visa dessa ämnen dock i andra avseenden betydande olikheter sinsemellan. Sålunda äro de isoelektriska punkterna olika och pH-stabilitetsdiagrammen skilja sig från varandra. Överhuvudtaget är det förra hämocyaninet mindre stabilt än det senare och dess dissociation mindre reversibel.

Paludina vivipara hämocyaninets dissociation har undersökts ur olika synpunkter. Framförallt har jonstyrkans inverkan på dissociationsprocessen varit föremål för uppmärksamhet. Här må anföras resultatet av en sådan försöksserie, vid vilken lösningens pH var 7,5. Jonstyrkan varierades genom NaCl-tillsats. I fig. 11 är jonstyrkan utsatt å abskissan och den procentuella halten av de uppträdande hämocyaninkomponenterna å ordinaten. Koncentrationerna ha uträknats ur sedimentationsdiagrammen. Vid jonstyrkor mellan 0,2 och 1,0 förekommer ingen dissociation. Då jonstyrkan sjunker under det förra värdet uppträder dissociation i halva molekyler och denna tilltar med avtagande salthalt. Även vid hög jonstyrka, $\mu = 1,5$, inträffar dissociation och här uppträda såväl halva som åttondedels molekyler. Samtidigt uppträder emellertid också en alldeles ny komponent med sedimentationskonstanten 120—130. Detta motsvarar ungefär dubbla molekyler och visar att en association har skett.

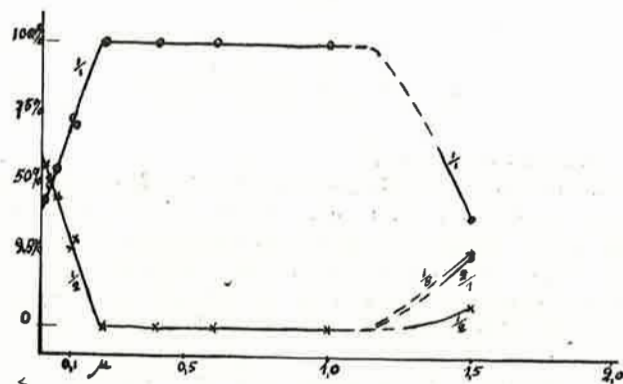


Fig. 11. Jonstyrkans inverkan på dissociationen vid pH 7,5.

Ett liknande beroende av jonstyrkan har iakttagits i alla lösningar mellan pH 7 och 8. Men ju närmare pH 7 man kommer, desto bredare blir området utan dissociation. Sålunda börjar dissociationen vid pH 7,7 redan då $\mu < 0,4$, vid pH 7,5 då $\mu < 0,2$ och vid pH 7,2 först då $\mu < 0,1$. Områdets övre gräns synes även förskjutas uppåt.

Av speciellt intresse är associationen. Utom de redan nämnda komponenterna ha ännu större sådana iakttagits, med $s = 140 - 160$, vilket skulle tyda på fyrdubbla molekyler. Associationen har blott observerats i lösningar, där samtidigt en dissociation förekommit. Det vill således synas, som om den ginge över dissociationsprodukterna. Tillsvidare har den blott blivit påvisad i lösningar som äro buffrade med fosfat. Genom detta intressanta associationsfenomen kommer man upp till molekyler, vilkas vikt torde vara ca 18—36-miljoner, alltså upp i samma storleksklass som virusproteinerna, dessa verkliga giganter i molekylernas värld.

Det har visat sig att blodets förbehandling kan vara av betydelse både för dissociationen och associationen. I blod som förvarats i fruset tillstånd finner dissociationen rum även vid jonstyrkevärden, där annars blott huvudkomponenten uppträder. Skilda försök ha ådagalagt, att denna verkan uppträder först, då blodet varit fruset någon tid och därpå ökas med nedfrysningstiden. — Undersökningen av hämocyaninets dissociation och association fortsätter.

Även om iakttagelserna beträffande äggviteämnenas dissociation redan äro rätt talrika, så torde det ännu vara svårt att bilda sig en säker uppfattning om dess mekanism. Dock må följande antydningar göras. Svedberg har framhållit att de krafter, som hålla delmolekylerna samman i den stora molekylen, måste vara mycket svaga, eftersom det behövs en så ringa

ändring i lösningens pH-värde för att framkalla dissociation. Brohult är benägen att betrakta hämocyaninmolekylerna som mikrokristaller och synes tänka sig, att de positivt laddade grupperna hos en delmolekyl äro orienterade mot de negativt laddade grupperna hos en annan och vice versa. De sammanhållande krafterna vore alltså till väsentlig del av elektrostatisk natur. De elektriskt laddade grupperna bestå av joniserade amino- resp. karboxylgrupper och då dessas antal under vissa betingelser kan vara rätt stort, bör också de sammanhållande krafterna i vissa fall kunna bliva rätt starka. Förändringar i lösningens surhet måste emellertid medföra en ändring i dessa krafterns storlek, då jonisationen av karboxyl- resp. aminogrupperna härigenom påverkas. Inom ett visst pH-område bör man kunna vänta sig, att antalet joniserade grupper av det ena slaget hastigt skall avtaga, genom upptagning eller avspjälkning av H^+ -joner, och detta i så hög grad att de sammanhållande krafterna icke mera räckta till att förhindra molekylernas dissociation. Detta kan ge en förklaring till pH-dissociationen. Men även övriga joner påverka äggvitemolekylens laddningstillstånd och utöva därför, även de, en inverkan på dissociationen. Denna verkan är dock betydligt mindre än H^+ -jonernas och kan göra sig gällande blott, då de sammanhållande krafterna äro relativt små, alltså inom vissa begränsade pH-områden. Endast då man har att göra med en specifik verkan av något visst jonslag, borde man ha att vänta en dissociationspåverkan även i andra områden.

För det tillmötesgående, som vid min vistelse vid Fysikalisk kemiska Institutionen i Uppsala kom mig till del från professor The Svedbergs sida, och som möjliggjorde detta arbete, vill jag här uttala mitt tack. Jag vill även tacka docenten Sven Brohult, som väckte mitt intresse för denna arbetsuppgift och med vilken jag samarbetat vid undersökningens utförande. — Vissa av de med arbetena i Uppsala förenade utgifterna ha täckts genom medel beviljade från Kemiska Nobelprisgruppens särskilda fond.

Litteratur.

- Beträffande äggviteämnenas kemi i allmänhet hänvisas till bl. a. *K. Meyer* o. *H. Mark*, *Hochpolymere Chemie*, Bd II, Leipzig 1940.
Wo. Pauli o. *E. Valkó*, *Kolloidchemie der Eiweisskörper*, Dresden o. Leipzig 1934.
 Beträffande ultracentrifugeringsmetodik och de resultat som vunnits med densamma (intill 1939) hänvisas till *The Svedberg* o. *Kai O. Pedersen*, *The Ultracentrifuge*, Oxford 1940, *Die Ultracentrifuge* Dresden o. Leipzig 1940.
 Se vidare
Sven Brohult, *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups.* IV, 12, N:o 4.
Ole Lamm, *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups.* IV, 10, N:o 6.

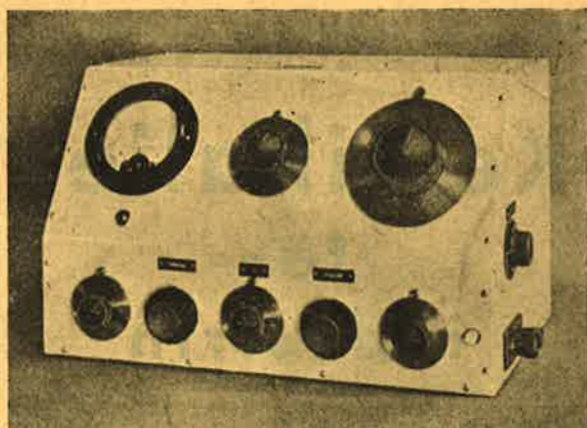
Kemikalier för industrin



BANG & Co AKTIEBOLAG

Helsingfors

Telef: Växel 61041



RADIOMETER

RÖRPOTENTIOMETRAR

RÖRJONOMETRAR

AUTOJONOMETRAR

POLAROGRAFER

- Laboratorietillbehör
- Kemikalier

HAVULINNA Oy

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