

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

## INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll, s. 43. — *A. Ringbom*: Om snabbanalys av malmer, s. 47. — *H. Aspelund* och *S. Petander*: Om framställning av bärnstenssyreanhydrid, s. 58. — *T. Enkvist*: Inverkan av närvaro av olika substanser på additionen av ammoniak till maleinsyra, s. 61. — *T. Enkvist*, *O. Mononen* † och *Bo Söderlund*: Inverkan av stanniklorid på additionen av ammoniak till maleinsyra, kanel-syra och akrylsyra i metanol-lösning, s. 66. — *T. Enkvist*: Påvisandet av stridsgaser, s. 79.

## SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 43. — *A. Ringbom*: Malmien pika-analysoinnista, s. 47. — *H. Aspelund* ja *S. Petander*: Meripihkahappoanhydriidin valmistuksesta, s. 58. — *T. Enkvist*: Erilaisten aineitten läsnäolon vaikutuksesta ammoniakkin liittymiseen maleiinihappoon, s. 61. — *T. Enkvist*, *O. Mononen* † ja *Bo Söderlund*: Stannikloridin vaikutuksesta ammoniakkin liittymiseen maleiinihappoon, kaneelihappoon ja akryylihappoon metanoliliuoksessa, s. 66. — *T. Enkvist*: Taistelukaasujen osoittaminen, s. 79.

## Edra analysvågar och finmekaniska apparater

kräva nu en bättre skötsel och en större omsyn än tidigare. De representera en tillgång och ett värde, som förtjäna största omvårdnad.

## Vår finmekaniska verkstad

erbjuder Eder i detta fall en sakkunnig service. Vi åtaga oss justeringar och reparationer av Edra laboratorievågar och -apparater.



LABORATORIEAVDELNINGEN

HELSINGFORS - FABIANSG. 14 - TEL. växel 20 618

## FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN

## SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA

LIII årg.

1944 N:o 3—4

LIII vuosik.

### INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll, s. 43. — *A. Ringbom*: Om snabbanalys av malmer, s. 47. — *H. Aspelund* och *S. Petander*: Om framställning av bärnstenssyreanhydrid, s. 58. — *T. Enkvist*: Inverkan av närvaro av olika substanser på additionen av ammoniak till maleinsyra, s. 61. — *T. Enkvist*, *O. Mononen* † och *Bo Söderlund*: Inverkan av stanniklorid på additionen av ammoniak till maleinsyra, kanel-syra och akrylsyra i metanol-lösning, s. 66. — *T. Enkvist*: Påvisandet av stridsgaser, s. 79.

### SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 43. — *A. Ringbom*: Malmien pika-analysoinnista, s. 47. — *H. Aspelund* ja *S. Petander*: Meripihkahappoanhydriidin valmistuksesta, s. 58. — *T. Enkvist*: Eriäisten aineitten läsnäolon vaikutuksesta ammoniakkin liittymiseen maleiinihappoon, s. 61. — *T. Enkvist*, *O. Mononen* † ja *Bo Söderlund*: Stannikloridin vaikutuksesta ammoniakkin liittymiseen maleiinihappoon, kaneelihappoon ja akryylihappoon metanoliliuoksessa, s. 66. — *T. Enkvist*: Taistelukaasujen osoittaminen, s. 79.

## Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura

Möte — Kokous.

15. XI. 1944.

§ 1. På enhälligt förslag av styrelsen invaldes följande nya medlemmar: fil.mag. Åke Stenius, föreslagen av mag. Waller och mag. Ojala, dipl.ing. friherre Georg von Alftan, föreslagen av ing. Ålander och mag. Backman samt dipl.ing. Holger Blomqvist, som invalts till medlem av Kemiska Sällskapet i Åbo och enligt § 2, mom. 1 i detta sällskaps ordningsstadgar även föreslås till inval i samfundet.

§ 2. Fil.dr Terje Enkvist avgav härefter ett meddelande om snabbmetoder för bestämning av fett- och hartssyror i rå tallolja. Meddelandet berörde arbeten, som vid A. B. Centrallaboratorium utförts i samarbete med Analysskommittén vid den svenska Cellulosaindustrins Centrallaboratorium i avsikt att åstadkomma för Finland och Sverige gemensamma analysmetoder för tallolja.

Talloljan eller det flytande hartset uppkommer vid fabrikationen av sulfatcellulosa ur träets fett- och kådartade beståndsdelar. Hal-

ten fett- och hartssyror kan i rå tallolja växla högst betydligt. Vid teknisk användning och förädling av tallolja är det oftast mycket viktigt att veta huru mycket fettsyror materialet innehåller.

Undersökningsmaterialet omfattade över 20 olika prov på tallolja från fabriker i Finland. Hartssyror kunna utom enligt det vanliga, tämligen mödosamma gravimetriska förfarandet oftast bestämmas rätt noggrant även genom en titrimetrisk snabbmetod direkt i ursprunglig tallolja. För beräkningen införes ett nytt begrepp, det s. k. hartssyretalet, vilket anger huru många milligram kaliumhydroxid som erfordras för neutralisation av de i ett g tallolja ingående hartssyror. Halten hartssyror i talloljan är då 0,58 ggr hartssyretalet. — Mängden fettsyror kan räknas alternativt enligt tre olika förfaranden. Det första består i multiplikation av det s. k. fettsyretalet, vilket är lika med skillnaden mellan provets syretal och hartssyretelet, med faktorn 0,59. Detta förfarande erfordrar icke mycket arbete och ger en noggrannhet om + 3,3 %. — Vidare kunna fettsyror beräknas genom att subtrahera halten övriga beståndsdelar från 100 %. Detta förfarande är något noggrannare än det första, men erfordrar även mera arbete. — Det tredje förfarandet är den vanliga, tämligen arbetsdryga gravimetriska metoden.

Vidare avgav dr Enkvist ett meddelande om *de oxiderade beståndsdelarna i rå tallolja och deras förhållande till viskositeten*. Ifrågasvarande försök hade även utförts i samband med undersökningarna i avsikt att åstadkomma för Finland och Sverige gemensamma analysmetoder för rå tallolja.

De oxiderade andelarna av den råa talloljan uppkomma genom inverkan av luftens syre på materialet och äro för många ändamål att anses som mindervärdiga. De bestämmas säkrast som i petroleter olöslig substans direkt på ursprunglig tallolja. Bestämning av i petroleter olösliga syror efter avskiljande av det oförtvålbara ger ofta för höga värden. Detta beror åtminstone delvis på inverkan av luftens syre under analysens gång. — I petroleter olösliga syror äro inte i nämnvärd utsträckning bundna som i petroleter lösliga estrar.

Halten av det i petroleter olösliga är i rå tallolja närmelsevis proportionell med viskositeten i Engler-grader vid 100° C. Då det gäller att bedöma i huru hög grad en tallolja är påverkad av luftens syre, kan man därför vid många analyser ersätta bestämningen av det i petroleter olösliga genom den vida enklare och snabbare bestämningen av viskositeten vid 100° C.

Det sålunda funna sambandet mellan viskositet och halt oxiderade beståndsdelar kan teoretiskt förklaras så, att talloljan i likhet med linoljan och andra torkande oljor genom inverkan av luftens syre småningom blir tjockare.

I anledning av det första meddelandet yttrade sig ordföranden och föredragaren och i anledning av det andra meddelandet dr Gustafsson, ing. Lassenius och mag. Backman. Ordföranden framförde samfundets tack till föredragaren.

## Årsmöte — Vuosikokous.

11. XII. 1944.

§ 1. Ordföranden prof. Buch hälsade de närvarande välkomna.

§ 2. Vid val av ordförande för år 1945 utsågs därtill professor L. Simons, till viceordförande valdes dr Ch. Gustafsson till sekreterare fil. mag. Onni Otto Ojala samt till övriga medlemmar av styrelsen — utöver de enl. § 6 i stadgarna i styrelsen kvarstående tidigare ordförandena prof. K. Buch och dr B. Nybergh — dr T. Enkvist, ing. R. Holmström, dr T. Smedslund och mag. R. Waller. Till redaktör för Meddelandena återvaldes sekreteraren mag. O. Ojala, till arkivarie ing. A. Grönvik och till kassör mag. C. Fogelberg. Revisorer blevo mag. A. Backman och ing. S. Petander samt revisorssuppleant dr W. Forsman.

§ 3. Kassörens och styrelsens budgetförslag för år 1945 (bilaga 1) godkändes. Enligt detta höjdes, med hänsyn till de stegrade omkostnaderna, årsavgiften till mk. 75:—, dock så att de vilka samtidigt äro medlemmar av Kemiska Sällskapet i Åbo erlägga blott 50:— mk. Funktionärernas arvoden lämnades oförändrade och äro således: sekreteraren mk 4,000:—, redaktören mk 2,000:—, kassören mk 1,500:— och arkivarien mk 1,000:—.

§ 4. Beträffande mötesdagarna beslöts att de såvitt möjligt skulle bli den andra fredagen i månaden.

§ 5. Ordföranden meddelade att styrelsen vid granskning av de artiklar som ingått i samfundets Meddelanden under tiden I nov. 1942—31 okt. 1944 funnit att de som i främsta rummet borde komma i åtanke vid utdelning av prisen ur bergsrådet Alfthans fond för premiering av uppsatser i kemi voro:

Hans v. Euler: Co-Enzyme und prosthetische Gruppen der Vitamin B-Reihe; Ergone I und II Ordnung samt

L. H. Borgström: Om sammansättningen hos den vid upphettning av järnmalm bildade gasen.

Samfundet beslöt att tilldela sin hedersledamot, Nobelpristagaren prof. Hans von Euler, Stockholm, och sin ständiga medlem prof. L. H. Borgström vardera ett pris om mk 600:— för de nämnda artiklarna. Sekreteraren fick i uppdrag att hos Finlands Bank utverka tillstånd att översända beloppet ifråga till prof. H. von Euler.

§ 6. Ordföranden meddelade att Kemiska Centralförbundet i skrivelse av den 25 nov. föreslagit att samfundet bland sina medlemmar skulle göra propaganda för Centralförbundets publikation. Samfundet beslöt genom cirkulär ge alla medlemmar del av Centralförbundets önskningsmål och uppmana intresserade att därom an-

måla till sekreteraren varefter prenumeration skulle ske i klump och distributionen tillsammans med samfundets Meddelanden.

§ 7. Prof. A. Ringbom höll ett föredrag: »Om snabbanalyser av malmer.» Efter föredraget uttalade sig herrar Nybergh, Buch och föredragaren. Ordföranden tackade föredragaren. Föredraget skall ingå i Meddelandena.

§ 8. Prof. H. Aspelund höll ett föredrag: »Om framställning av bernstenssyreanhydrid.» Efter föredraget uttalade sig dr Enkvist och föredragaren. Föredraget ingår i Meddelandena.

## Om snabbanalys av malmer.

Av

Anders Ringbom.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets årsmöte i Helsingfors  
den 11 december 1944

Laboratoriekemistens dag tages ju i allmänhet till största delen i anspråk av analyser, och det är därför naturligt, att han strävar till att i möjligaste hög grad förenkla och förkorta sina metoder. Den senaste tidens tekniska utveckling, med ökade fordringar på snabb och effektiv kemisk driftkontroll, har även tvingat kemisterna att ägna metoderna som sådana större uppmärksamhet. Också den för ögonblicket rådande kemikaliebristen gör det för övrigt nödvändigt att i många fall ersätta gamla och beprövade analysmetoder med nya.

I den analytiska kemins senaste utveckling är det vissa drag, som ofta särskilt bruka framhävas. För det första kunna vi notera en ökad användning av fysikaliska instrument — spektrografer, fotometrar, potentiometrar och polarografer hålla ju i viss mån på att ställa till en liten revolution i de analytiska laboratorerna — men jag skall inte den här gången närmare uppehålla mig vid den sidan av utvecklingen, jag har för övrigt vid tidigare tillfällen — också inför Kemistsamfundets auditorium — sökt propagera för en ökad användning av fysikalisk-kemiska metoder. En analytiker kan ju numera knappast undgå att komma i beröring med denna gren av kemin; för övrigt äro de i det följande beskrivna metoderna till stor del fotometriska. Emellertid vill jag nu rikta uppmärksamheten på ett annat drag i den kemiska analysens utveckling. Jag åsyftar den tendens att komma till rätta utan några separationer som kan skönjas, d. v. s. man strävar mot att ersätta separationen med s. k. maskering. Jag vill med några ord och exempel förtydliga det sagda.

Den klassiska gången av en kvantitativ analys innebär som bekant att man skiljer åt olika i en försökssubstans ingående komponenter genom att i tur och ordning isolera dem med lämpliga fällningsmedel. Och när de äro isolerade, ja då är det ingen

större konst att bestämma dem kvantitativt. Att analysera rena lösningar erbjuder — som vi kemister ju veta — inga större svårigheter, dessa vållas av olika främmande ämnen, vilka störa den reaktion på vilken analysmetoden vilar. En metod, som grundar sig på fullständig åtskillnad av de olika komponenterna, var naturlig förr i världen; på Berzelii tid, då man när som helst kunde vänta sig ett okänt element uppenbara sig, var det väl den enda framkomliga vägen, man hade därvid en reell kontakt med ett ämnes olika komponenter och kunde med sina ögon följa med huru de olika beståndsdelarna åtskiljdes från varandra, för att slutligen i lämplig form vägas. Överhuvudtaget har man ju vid viktsanalyser en mera konkret kontakt med den materie som undersökes, något som icke är fallet vid de flesta titreringar och fysikaliska analysmetoder, där våra ögon icke direkt kunna iakttaga de reagerande molekylerna eller jonerna själva, det är sekundära fenomen som vi observera. Emellertid kan man i detta sammanhang framkasta frågan, om vi inte fortfarande i alltför hög grad äro bundna av de äldre metoder, vilka grunda sig på åtskillnadsanalyser, kunde vi inte i högre grad än hittills bestämma de olika komponenterna från en och samma lösning, utan att först isolera dem. Visserligen skall gärna medges, att man — speciellt i industrilaboratorier — redan länge använt metoder, där olika bestämningar ske i en alikvot del av en och samma lösning, men dessa bestämningar äro ofta fortfarande förenade med åtskillnadsoperationer på grund av att närvarande ämnen störa.

Det är emellertid här knuten till problemet sitter. Den analytisk-kemiska litteraturen vimlar av metoder, användbara vid analys av rena lösningar, men den utövande kemisten har ringa fröjd av dem, om deras användning omöjliggöres av föreningar, vilka i praktiken nästan alltid ingå i analyssubstansen. För kemisten är sålunda frågan huru de störande ämnenas verkningar skola elimineras av dominerande betydelse, och den vanligaste metoden att uppnå detta mål är att som vi säga *maskera* de störande ämnen. Maskering definieras vanligen som ett sätt att skapa en sådan reaktionsmiljö att en icke specifik reaktion blir entydig. De störande jonerna skola alltså »omklädas», så att de ej giva sina normala reaktioner, och med ett maskeringsmedel förstås sålunda ett ämne, som förmår giva ifrågavarande joner andra egenskaper utan att påverka den reaktion som själva bestämningen vilar på. I praktiken innebär en maskering i de flesta fall en överföring av de störande jonerna i komplexa joner. För att taga ett exempel, så maskeras järnet ofta genom en dylik överföring i komplex jon. Skall vi t. ex. fälla ut nickel som nickel-dimetylglyoxim i ammoniakalisk lösning, så går det naturligtvis inte utan vidare i närvaro av ferrijärn, emedan ferrihydroxid samtidigt utfaller. Tillför vi emellertid tillräckligt

mycket tartratjoner, så övergår ferrijonerna i komplexa joner, vilka icke reagera med ammoniak, och en direkt utfällning av nickel är sålunda möjlig, d. v. s. järnet är maskerat.

Det förefaller mig som om denna maskeringsprincip ännu ej skulle vara fullt utnyttjad utan ha vissa utvecklingsmöjligheter. Särskilt fotometriska snabbmetoder böra hava en mångsidig användning för olika maskeringsprocesser, och det kunde i detta sammanhang framhållas, att maskeringen ej nödvändigtvis behöver vara så effektiv, att alla av främmande ämnen härrörande färger helt avlägsnas; en fotometrering av en färgkomponent i en lösning är ofta möjlig trots närvaron av andra färgade ämnen. Ytterligare kunde här tilläggas, att de komplexa jonernas jämviktstillstånd tyvärr hittills äro mycket bristfälligt utredda, en omständighet, som gör att analytikern i allmänhet ej har möjlighet att genom numeriska kalkyler utreda maskeringsmöjligheterna, utan måste utföra mer eller mindre vidlyftiga försöks-serier. Att närmare bestämma olika komplexjoners jämvikt-konstanter är en fysikalisk-kemisk uppgift, som i många fall skulle ha betydelse för analytikern.

För att nu smånigom övergå till det egentliga ämnet för mitt föredrag — analys av malmer och malmprodukter — så äro analysernas karaktär naturligtvis beroende av ändamålet. Den praktiske geologen, som undersöker arten av olika malmer och särskilt intresserar sig för den eventuella förekomsten av tunga metaller, kan vara betjänt av en snabb metod av halv-kvantitativ eller kvalitativ natur. Säljes en malmprodukt är åter en ytterst noggrann analys nödvändig, detsamma är fallet när mineralogen ur vetenskaplig synpunkt undersöker ett malmprov eller olika fraktioner därav. Teknikern önskar slutligen för driften en metod, som framför allt är snabb, kravet på noggrannhet kan däremot prutas på. Vi ha alltså alla kategorier företrädda, och följaktligen bör för de olika fallen väljas den metod, som bäst lämpar sig för ändamålet.

Jag har i olika sammanhang främst kommit i kontakt med den sistnämnda kategorien, alltså metoder, vilka ej fordra mycket tid, men ge någorlunda säkra, om ock icke absolut exakta värden. Som redan nämndes äro fotometriska metoder i dylika fall ofta fördelaktiga. Ger en metall en färgreaktion, sådan att färgen är stabil och reproducerbar, kan med moderna apparater en ganska hög noggrannhet uppnås. Här skall frågan om dessa metoders noggrannhet ej närmare beröras, jag nöjer mig med att fastslå, att redan nu med i handeln förekommande apparater — särskilt fotoelektriska instrument — en noggrannhet motsvarande relativa fel av drygt  $\pm 1\%$  utan större svårigheter är uppnåelig. Ja, i vissa fall kan t. o. m. en noggrannhet av någon tiondedels relativt procentfel uppnås under iakttagande av vissa mera preciserade föreskrifter. De fotoelektriska

apparaterna ha för övrigt ej ännu på något sätt nått slutpunkten för sin utveckling, och när kriget någongång blir slut och de stora apparatfirmorna bli i tillfälle att arbeta vidare på instrumentens fullkomning, kommer tämligen säkert att också till enklare laboratoriers utrustning höra fotometriska apparater, vilkas mättekniska noggrannhet är mycket stor. För övrigt torde utvecklingen i Amerika redan nu gått ganska långt i denna riktning. Kemistens uppgift kommer därför att bli — eller är redan — att utarbeta sådana metoder, att de rent *kemiska* faktorerna inte hindra ett utnyttjande av denna mättekniska noggrannhet.

Självfallet ha de fotometriska metoderna ej någon ensamrätt till snabbanalyser, också titrimetriska metoder äro som känt synnerligen behändiga när en analys ej får taga mycket tid i anspråk. Och t. o. m. de gravimetriska metoderna ha genom införandet av moderna analysvägar, bekväma filterdegler m. m. uppnått en anmärkningsvärd grad av snabbhet. För snabbanalyser i stor skala kunna i vissa fall spektrografiska metoder vara utomordentligt ändamålsenliga. Detsamma är fallet med polarografiska metoder. Enligt uppgift har t. ex. driftsanalyserna av malmen vid Petsamon Nikkellis anläggningar till övervägande del utförts med polarograf.

De metoder, vilka jag i det följande skall behandla, göra ej anspråk på fullständighet i den mening, att här skulle beröras samtliga vid malmanalyser förekommande bestämningar. Min avsikt är blott att redogöra för vissa egna undersökningar, vilka på sätt och vis emanerat ur min kontakt med diverse praktiska problem behandlande utnyttjandet av olika malmprodukter. I några fall har det härvid rört sig om utarbetandet av helt och hållet nya analysmetoder, i andra fall har det gällt att utexperimentera försöksbetingelser, vilka tillåta användningen av redan kända metoder, trots att diverse störande ämnen äro närvarande. Det är ju faktiskt så, att varje mera ingående undersökning av en teknisk process, liksom driftkontrollen av processen, oundgängligen fordrar en enkel analysmetod. Här kunde i detta sammanhang anföras några exempel.

Outokumpumalmen innehåller som bekant även små mängder kobolt, vilka vid Imatra järnverks anläggningar tillvaratagas. För att undvika koboltförluster är en kontinuerlig driftkontroll oundgänglig vid den klorerande rostningen och urlakningen av bränderna. Emellertid är en bestämning av små mängder kobolt i närvaro av väldiga mängder järn och mindre mängder koppar, nickel och zink ej alldeles enkel. Vill man utarbeta en metod att enligt gammal, vördnadsbjudande princip isolera kobolt från de andra metallerna, ja då kan det knappast bli fråga om någon snabbmetod. Att genom utfällning kvantitativt isolera järn och kobolt från varandra är förenat med rätt besvär-

liga operationer, och försöker man gå någon genväg bli resultatet lätt otillförlitliga. Närvarande koppar och nickel komplicerar ytterligare bestämningen. En metod, som skulle tillåta en bestämning av kobolt utan att järnet och övriga nämnda metaller avlägsnas, skulle i hög grad förkorta analysen, och det ligger nära till hands att här pröva olika kolorimetriska metoder. Tomula (1) har på grundvalen av den blåfärgning som uppstår vid reaktion mellan kobolt och rodanid i en lösning av organiska lösningsmedel (Vogels reaktion) utarbetat en kvantitativ metod, som vid analys av rena lösningar ger goda värden. Att emellertid direkt tillämpa metoden på det ifrågavarande problemet gick emellertid inte, järnet och kopparn störde, och det gällde därför att maskera dessa ämnen. Olika försök gävo vid handen, att endast en tillsats av pyrofosfat- eller fluoridjoner förmå avfärga en järnhaltig lösning utan att störa koboltreaktionen. Vid höga järnhalter är endast fluorid tillräckligt effektivt, då ju järnet synnerligen fullständigt måste överföras i komplex form för att ej någon röd ferri-rodanidfärg skall uppträda. Den metod som på denna grundval utarbetades hade också att taga hänsyn till att koppar stör reaktionen, att fastställa lämplig surhet och undersöka färgintensitetens beroende av koncentrationen. Metoden utarbetades för bestämning av kobolt i malmer, kisbränder och urlakade bränder (purpurmalm) redan 1937. För själva färgmätningen ställer sig en fotoelektrisk apparat mycket bekväm.

I detta sammanhang kunde också frågan om bestämning av små mängder koppar i malmer, kisbränder, etc. beröras. Vid rening av kisbränder är en effektiv kontroll av kopparhalten mycket viktig, kvarblivna kopparmängder innebära både en direkt förlust, genom att kopparn ej tages till vara, och en fara, genom att ett stål kan fördärvas om kopparhaltigt tackjärn användes. Vanligen brukar en analys av koppar i kisprodukter ske på så sätt, att substansen löses i syra, kopparn utfälles som sulfid med svavelväte och bringas i lösning samt bestämmas antingen genom elektrolys eller jodometrisk titrering. Möjligt är även att ur försökslösningen, efter det gångarten avlägsnats, fälla kopparn som rodanid. Ingen av dessa metoder är dock i egentlig mening en snabbmetod, en utfällning och åtföljande filtrering tager alltid sin tid, ytterligare är vid analys av mycket låga kopparhalter att märka, att rätt stora substansmängder måste användas. Och som bekant förlänger användningen av stora mängder substans vanligen en analys. Snabbast av de beskrivna metoderna torde den jodometriska titreringen vara; för närvarande har dock den rådande kemikaliebristen gjort det svårt att för driftsanalys använda metoder, vilka förbruka stora mängder jodid.

Den metod, som i detta fall utarbetats för kopparbestämning

utan några föregående separeringar, har som reagens använt ditiooxamid, d. v. s. rubeanvätesyra. Reagenset har tidigare använts för kvalitativ påvisning av koppar, i svagt sur reaktionsmiljö bildas nämligen ett mycket svårslösligt svartgrönt salt. Reaktionen är mycket känslig och specifik för koppar, vilket innebär att den kan direkt utföras i närvaro av alla i ett malmprov vanligen förekommande metaller. Trots att det här är fråga om en fällningsreaktion kan bestämningen ske fotometriskt; man bringar fällningen genom tillsats av lämpliga skyddskolloider i kolloidal lösning och mäter den härvid uppkomna färgade lösningens ljusabsorption. En detalj, som kan förtjäna uppmärksamhet, är att mätningen sker i närvaro av järn utan att den av järnet härrörande färgen bortskaffas. Som tidigare nämndes är det nämligen en villfarelse att tro, att en fotometrisk bestämning nödvändigtvis skulle fordra att alla ovidkommande färger avlägsnas. I detta fall har för övrigt lösningens egenfärg helt enkelt kompenseras med fotoström, och först sedan instrumentets 0-läge på detta sätt blivit inställt har reagenset tillförts. Den järnfärgade försöklösningen kommer i detta fall att tjänstgöra som ett färgfiltrum, och varierar färgen starkt i olika prov kan man t. o. m. så att säga »taga oxen vid hornen» och tillsätta det färgade ämnet i stora mängder. Då kommer en mindre variation av denna färgkomponents ursprungliga koncentration i försöklösningen att knappast spela någon roll, storleksordningen förblir åtminstone oförändrad.

Nämnda metod utarbetades ursprungligen tillsammans med magister Folke Sundman (2) för att bestämma kopparhalten i vissa blyhaltiga produkter, t. ex. legeringar, askor m. m., men en närmare prövning gav som resultat att metoden var användbar också vid malmanalys (3). I praktiken utföres analysen i stora drag på så sätt att malmen löses i syra, utspädes i en mätflaska, en aliquot del av filtratet från gångarten försättes med vinsyrabuffert, lösningen plaveras i en kyvett och galvanometerns 0- och 100-läge inställes. Nu tillföres något gummi-arabicumlösning (som skyddskolloid) samt rubeanvätesyra, varefter det uppkomna utslaget, d. v. s. ljusabsorptionen, avläses. Kopparhalten fås ur en kalibreringskurva eller genom en enkel kalkyl, om extinktionskoefficienten är känd. Genom att reaktionen är mycket känslig kan ytterst litet substans användas, vilket förkortar tiden för upplösningen. Hela analysen tager i anspråk c. 15 minuter, är det fråga om serieanalyser ännu mindre. Noggrannheten är 1—2 % relativt fel, beroende på i vilken grad vissa — här ej närmare angivna — faktorer beaktas. Vid analys av lägre halter koppar är denna noggrannhet i allmänhet fullt tillräcklig. Enligt uppgift har metoden tagits i bruk vid driftanalys av kisbränder och purpurmalm samt kopparhaltiga slagger.

Snabbanalyser av molybden i molybdenglanshaltiga malmer ske också vanligen på kolorimetrisk eller fotometrisk väg. I allmänhet använder man sig härvid av den färgreaktion som molybden ger vid tillsats av ett reduktionsmedel (vanligen stannoklorid) och rodanid. Metoden har många fördelar — framför allt är den mycket känslig — men även vissa nackdelar. Den uppkomna färgen är nämligen rätt beroende av små variationer av försöksbetingelserna; och utom att färgen sålunda ej är väl reproducerbar, så är den instabil, förändras tämligen snabbt med tiden. I samarbete med magister Folke Sundman har jag undersökt även en annan fotometrisk metod, närmare bestämt en sådan, där som reagens tjänat fenylydrazin. Metoden finnes omnämnd i äldre litteratur, vår uppgift var närmast att systematiskt undersöka reaktionens beroende av olika faktorer och på denna väg komma till en användbar analysföreskrift. Resultaten voro rätt tillfredsställande, ifråga om färgens reproducerbarhet och stabilitet är metoden avgjort överlägsen stannoklorid-rodanidmetoden. En nackdel är dock fenylydrazinreagensets egen färg, som leder till att noggrannheten något minskas.

Beträffande övriga av de vanligaste vid malmanalys förkommande bestämningarna kunna några reflexioner och erfarenheter i detta sammanhang måhända påräkna intresse. Arsenikbestämning genom titrering av  $\text{AsCl}_3$ -destillatet med bromat är ju en allmänt använd, relativt enkel och bekväm metod. Nickel kan bestämmas genom fällning med dimetylglyoxim i en lösning, där järnet maskerats genom tartrattillsats. Den polarografiska metoden för samtidig bestämning av koppar och nickel — alltså analys av malmer av typen Petsamo — omnämndes redan i förbigående. Bly har jag — visserligen ej precis i malmer men i likartade produkter — i allmänhet bestämt genom att fälla blyet som kromat, lösa fällningen och genom titrering med ferrosulfat reducera kromsyran under användning av s. k. ferrouin som redoxindikator. Metoden som sådan gör ej anspråk på att vara ny, mig har framför allt intresserat frågan om en sådan reaktionsmiljö kan skapas, att de flesta bly åtföljande metallerna — även tenn och antimon — maskeras och en separation av blyet direkt som kromat kan genomföras. Resultaten hava varit positiva, men på detaljer i denna fråga kan här ej ingås. För övrigt ligger huvudsvårigheten vid blyanalys i malmer ofta i problemet att få allt bly fullständigt i lösning utan att någonting kvarblir i gångarten. Vad den anförda titreringsmetoden beträffar, så är den bekväm och dess noggrannhet hög.

Vid kvantitativ analys av tekniska substanser inklusive malmer är i allmänhet zink analytikernas speciella sorgebarn. Någon samtidigt bekväm, snabb och noggrann metod för bestämning av zink, då många andra tunga metaller äro närvarande,

förefaller att tills vidare ej existera. Jag har i rätt ringa grad haft kontakt med problemet, men det förefaller mig, som skulle behöva en ny användbar snabbmetod här vara påtagligt. Tills vidare torde praktikern främst använda sig av relativt omständliga separationsmetoder — främst genom sulfidutfällning i noggrant specificerad miljö. I vissa fall kan även något snabbare men mycket approximativa metoder komma till användning. De i litteraturen beskrivna fotometriska metoderna förefalla att antingen ifråga om specificitet eller enkelhet vara otillfredsställande.

Ifråga om analys av järnmalmer äro metoderna ju rätt standardiserade, och något egentligt nytt har jag ej att anföra. För järnbestämning föredrar jag titreringsmetoden med titantriklorid. Ifall svavelhalten i kiser och kisbränder ej sker acidimetriskt via förbränning, kan den s. k. benzidinmetoden vara fördelaktig. En närmare undersökning av metodens beroende av försöksbetingelserna har givit som resultat, att metoden är praktiskt taget lika noggrann som den gravimetriska bariumsulfatmetoden (4).

Till sist vill jag närmare behandla ett analytiskt problem, som i rätt hög grad fångat mitt intresse. Jag åsyftar bestämningen av ädelmetaller — närmare bestämt silver och guld — i malmer och malmkoncentrat. Som bekant är halten ädelmetaller i malmer mycket låg, den anges i g/ton och 1 g/ton utgör endast en tiotusendedels procent. Huru skall så små kvantiteter bestämmas? I allmänhet sker ju bestämningen på s. k. dokimastisk väg, d. v. s. rätt stora kvantiteter malmprov smältas tillsammans med olika slaggbildande och reducerande ämnen, varvid ädelmetallerna upptages i metalliskt bly. Genom efterföljande oxidation av blyet i s. k. kapell erhålles ett av silver och guld bestående metallkorn, vilket vanligen med tillhjälp av mikrovåg på gravimetrisk väg analyseras. Denna metod är emellertid både besvärlig och dyrbar. Erforderlig apparatur finnes ej heller i alla laboratorier, och reagensförbrukningen per analys är betydande. Det förefaller därför som skulle en ny och enklare metod fylla ett visst behov.

Jag har — biträdd av studerandena Kalevi Lindberg, Bengt Forss och C. G. Biström — vid Åbo Akademiens kemiska institut försökt utarbeta en fotometrisk metod för bestämning av små mängder silver och guld i kiser. Fotometriska metoder äro ju i allmänhet synnerligen lämpliga för analys av små kvantiteter, och under användning av moderna fotometriska instrument borde även en noggrannhet av den storleksordning, som med hittills använda metoder nåtts, ligga inom möjligheternas gränser. Som reagens har härvid använts p-dimetylaminobenzylidenrodanin — i det följande för korthetens skull benämnt »paranin» — en förening till sin natur en imin, som tidigare an-

vänts för kvalitativ påvisning av silver och guld. Paranin ger med silver ett rött, med guld ett rödviolett salt också i mycket låga koncentrationer.

Att här redogöra för alla de svårigheter utarbetandet av en kvantitativ fotometrisk metod stötte på skulle föra för långt. Som ett summariskt sammandrag må blott följande nämnas.

Inledningsvis prövades huruvida det var möjligt att fälla ut paraninets silversalt i kolloidal form och mäta den uppkomna lösningens ljusabsorption. På denna väg erhöles emellertid inte några noggranna värden, varför beslöts följa ett annat förfaringssätt. Då silversaltet lätt flockar ut erbjuder en isolering av detsamma genom filtrering inga svårigheter. Saltet kan här efter lösas i en kaliumcyanidlösning — som bekant lösa sig de flesta silversalt i kaliumcyanid under kompleksaltbildning — varvid paraninmolekylen ger lösningen en klar gul färg. Lösningens ljusabsorption var emellertid betydligt högre än en med silver ekvivalent paraninlösning borde hava. Detta konstaterades bero på att fällningen var förorenad med reagens. En prövning av olika möjligheter att rena fällningen gav vid handen att en uttvättning med varm alkohol var det effektivaste medlet. Men ännu voro resultaten ej tillfredsställande. Efter experiment i olika riktning visade det sig att störningarna berodde på att utfällningen företagits i salpetersur lösning; vid övergång till svavelsur lösning erhöles goda värden vid analys av rena silversaltlösningar (5).

Att applicera den här beskrivna metoden på analys av malmprodukter gav emellertid upphov till nya komplikationer, dels var en lämplig uppslutningsmetod svår att finna, dels verkade järn störande på bestämningen. När nämnda svårigheter genom lämpliga åtgärder eliminerats, erhöles dock vid analys av kiskoncentrat förvånande goda värden, vilka väl stämde överens med på dokimastisk väg utförda analyser. Metoden är relativt snabb, tager i anspråk endast några timmar, vartill dock kommer att lösningen skall stå en tid före filtreringen. Tager man hänsyn till att intet ugnsggregat och ingen mikrovåg fordras, samt till att kemikalieförbrukningen är praktiskt taget ingen alls, så inses att metoden bör hava vissa förutsättningar att göra sig gällande, framför allt i laboratorier, vilka sakna specialapparatur. Anmärkningsvärt är att i många fall mindre än ett gram substans räcker för en analys, trots att silverhalten blott utgör några gram/ton. Man kan dock här uppställa frågan, huruvida vid användning av så litet substans silverhalten i den använda substansmängden motsvarar genomsnittshalten silver i ett större prov; det kunde tänkas, att antalet silverhaltiga partiklar blir för litet i en liten mängd substans. I de silverhaltiga prov vilka hittills undersökts har en dylik inhomogen fördelning likväl inte kunnat iakttagas.

Vad bestämningen av guld beträffar, så har tyvärr ej lika gynnsamma resultat som vid bestämning av silver erhållits. Analysen kompliceras av att vid upplösningen av malmer guldet går i lösning i 3-värd form, medan i paraninets guldsalt guldet är 1-värd. Vid reduktionen av guld är det tänkbart att även metalliskt guld uppstår. Vidare är den uppkomna fällningen finare än motsvarande silverfällning, vilket vållar svårigheter vid filtreringen, en del av fällningen vill gå genom filtret. I sin nuvarande form kan metoden därför användas endast för mycket orienterande bestämningar, exakta värden erhållas ej. Bestämningen kompliceras även av att silver- och guldhalt måste göras i olika prover. Försök att förbättra metoden äro emellertid planerade.

Jag kunde slutligen som komplettering till de ovan beskrivna kvantitativa metoderna nämna, att en examensarbetare vid Åbo Akademi som bäst är sysselsatt med att utarbeta lämpliga föreskrifter för kvalitativ och halvkvantitativ analys av malmer enligt s. k. tüpfelmetod, d. v. s. droppanalys. Feigl har i sitt kända arbete (6) givit föreskrifter för snabb droppanalys av rena lösningar och diverse tekniska substanser. Gäller det emellertid att systematiskt analysera malmer, så saknas det detaljerade föreskrifter. Här föreligger emellertid ett visst behov, i snabbhet kan ingen metod tävla med en dylik droppanalys, gjord på några tiotals milligram. I de flesta fall taga de endast några minuter i anspråk om man har färdiga lösningar, och för exempelvis en geolog kan ett litet kappsäckslaboratorium, som väger blott några kg, vara helt behändigt. En tüpfelanalys fordrar nämligen så små kvantiteter reagenser och i övrigt så enkla utensilier att laboratoriet bör bliva mycket lätt transportabelt. Ytterligare tillkommer, att många av tüpfelmetoderna icke blott möjliggöra en kvalitativ påvisning av olika metaller, utan även en ungefärlig uppskattning av procenthalten. Vissa försök i denna riktning — utförda under biträde av studerande Casimir Le Bell — ha gett goda resultat. Särskilt uppskattningen av kopparhalter är möjlig med rätt stor säkerhet.

De använda metoderna bygga till stor del på samma principer som de tidigare beskrivna kvantitativa metoderna, och att ingå på detaljer i detta sammanhang torde vara överflödigt. Ifråga om tüpfelmetodernas allmänna principer och användning kan hänvisas till en tidigare uppsats i Finska Kemistsamfundets Meddelanden (7).

Som avslutning till mitt föredrag kunde jag anföra en diskussion, som jag nyligen hade med en kemist, som mycket sysslat med driftsanalys. Han var med om att moderna metoder och apparater i speciella fall kunna vara till stor nytta, men ansåg likväl, att vi kemister dock i det stora hela mest äro hänvisade till de gamla och — som han uttryckte sig — »klassiska» meto-

derna. Men vid uppräknigen av de metoder, vilka helt assimilerats av hans laboratorium, framgick att bland dessa ingick även en av honom själv utarbetad metod, vid vilken en modern fotoelektrisk kolorimeter användes. Denna metod var så att säga redan »klassisk» i hans laboratorium. Måhända kunde vi uttrycka oss så, att de metoder, vilka i våra dagar utarbetas och tillfredsställa större pretentioner, böra ha utsikt att hålla sig i framtiden och i den mening bli klassiska. Adjektivet ifråga är visserligen både för högtidligt och för vagt för en utövare av de exakta vetenskaperna. Kanske vi hellre nöja oss med att blott skilja mellan noggranna och onoggranna samt mellan snabba och långsamma metoder. Ordet snabbanalys har för övrigt i en analytikers öron en ej odelat angenäm klang, man förbinder därmed en metod, som visserligen inte tager mycket tid i anspråk, men i stället är synnerligen approximativ. Det är emellertid självklart att kemisten är bäst betjänt av metoder, vilka äro på en gång snabba och noggranna. Och en utveckling av dylika metoder bör vara målet för den vetenskapligt arbetande analytikern.

#### Litteraturförteckning.

- 1) Tomula, Zeitschrift f. anal. Chemie 83, 6. (1931).
- 2) Ringbom o. Sundman, Finska Kemistsamf. Medd. N:o 1—2. (1942).
- 3) Ringbom, Metall u. Erz, 40. 228. (1943).
- 4) Ringbom, Pappers- o. Trävarutidskr. f. Finland, N:o 4. (1936).
- 5) Ringbom, Acta Academiae Aboensis, Math. et Phys. XIV. 9. (1943).
- 6) Feigl, Die qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Akademische Verlagsgesellschaft.
- 7) Ringbom, Finska Kemistsamfundets Medd. N:o 4. (1936).

## Om framställning av bärnstenssyreanhydrid.

av

*Helge Aspelund och Sigurd Petander.*

*Meddelande vid Finska Kemistsamfundets årsmöte den 11 december 1944.*

Bärnstenssyreanhydrid har framställts enligt olika förfaranden, varvid främst både oorganiska och organiska syreklorider kommit till användning som vattenborttagande medel. Dessa ha fått inverka antingen på den fria bärnstenssyran eller på något av dess salter.<sup>1)</sup> Därjämte ha metoder utarbetats, enligt vilka oorganiska eller organiska syreanhydrider kommit till användning i stället för syrekloriderna.<sup>2)</sup> Då i vårt land under kriget rått stor brist på vissa kemikalier, gällde det för oss att utarbeta en metod, enligt vilken bärnstenssyreanhydriden i gott utbyte kunde framställas med här tillgängliga råvaror. Sålunda uteslötos genast fosforhalogeniderna, då dessa inte kunde uppbibras och beslöto vi att göra försök med acetylklorid. Enligt Anschütz kan bärnstenssyreanhydrid lätt framställas genom att koka 1 mol bärnstenssyra med 3 mol acetylklorid.<sup>3)</sup> Utbytet anges till 93—95 % av det teoretiskt beräknade. Enligt denna metod framställdes anhydriden till en början, men metoden uppgavs, då acetylklorid inte mera kunde erhållas. Vi beslöto nu att övergå till användning av ättiksyreanhydrid, som ju därtill är avsevärt billigare i pris än acetylklorid. Enligt litteraturuppgifter kan bärnstenssyreanhydrid framställas ur syran med ättiksyreanhydrid genom upphettning i slutet rör till 120—150°<sup>4)</sup> eller genom att avdestillera vid reaktionen bildad ättiksyra och successivt ersätta förbrukad anhydrid med ny<sup>5)</sup>, eller slutligen genom inledning av anhydriden i ångform till syran under en tid av 6 timmar, varvid temperaturen småningom stegras från 100—150°<sup>6)</sup>. Metoderna syntes oss dels onödigt komplicerade, dels åter voro bärnstenssyreanhydridutbytena otillfredsställande. Vi försökte därför förenkla framställningsmetoden under beaktande av att bästa möjliga utbyte kunde erhållas. Till en början använde vi ett rätt stort överskott ättiksyreanhydrid. Reaktions tiden var 2 timmar och temperaturen 110—120°. Det visade sig emellertid att för anhydrid-

framställningen inte erfordras något större ättiksyreanhydridöverskott. I praktiken använde vi 1 ½ mol ättiksyreanhydrid på 1 mol bärnstenssyra. Blandningen upphettades i vatten eller oljebad, tills allt löst sig. Efter avsvälning utkristalliserade bärnstenssyreanhydriden. Moderluten avdekanterades och kristalkakan avsågs och tvättades med bensol. Efter vakuumtorkning befanns utbytet vara 85 % av det teoretiskt beräknade. Substansen var ren och vit och smalt vid 120°. Ur moderluten kunde efter koncentration ytterligare 10 % bärnstenssyreanhydrid utvinnas. Utbytet var följaktligen gott och metoden enkel och billig.

Sedan vårt land utträtt ur kriget blev det för oss omöjligt att uppbibras ättiksyreanhydrid. Det gällde följaktligen att ännu en gång ändra framställningsförfarandet i enlighet med råvarutillgången. Vi voro i besittning av ett parti teknisk tionylklorid och litteraturstudier gav vid handen, att bärnstenssyreanhydrid kan framställas med tionylklorid, ehuru reaktionen är mycket långsam<sup>7)</sup>. Beträffande utbytet förelågo inga uppgifter. Försök anställdes därför med tionylklorid, men resultatet var till en början föga lovande. Reaktionen förlöpte mycket trögt, men ifall isättika tillfördes, uppkom en mycket livlig reaktion. Först gjordes försök med att uppslamma 1 mol bärnstenssyra i 2 mol isättika, varpå 2 mol tionylklorid tilldroppades. Utbytet blev 89 %. Metoden kunde emellertid ytterligare förbilligas genom att bärnstenssyran (1 mol) uppslammades i tionylkloriden (1 ½ mol) och värmdes något, varpå isättika (ca 1 mol) småningom tilldroppades. När reaktionen avstannat, tillfogades samma volym bensol som den använda isättikan och blandningen kokades, tills allt löst sig. Efter avsvälning avsågs bärnstenssyreanhydriden. Utbytet var 97 % av det teoretiskt beräknade och smältpunkten 119—120°.

Den först utarbetade metoden kunde direkt omsättas i större skala. Den senare metoden var besvärligare och tog längre tid i anspråk. Något mer isättika och bensol erfordrades än vad proportionerna i försöken ange, då större mängd bärnstenssyra förarbetades per gång.

### Experimentell del.

#### *Bärnstenssyra och ättiksyreanhydrid.*

##### Försök 1.

5 g bärnstenssyra försattes med 10 g ättiksyreanhydrid och uppvärmdes 2 tim. vid 110—120°. Följande dag avdekanterades moderluten, återstoden uppslammades i bensol och avsågs. Utbytet var 2,7 g och smältpunkten 118—119°. Ur moderluten isolerades efter koncentration ytterligare 0,9 g anhydrid.

### Försök 2.

5 g bärnstenssyra och 6,5 ml ättiksyreanhydrid upphettades 1 1/2 tim. vid c:a 95°. Reaktionsprodukten förarbetades som ovan. Utbytet var 3,6 g eller 85 % av det teoretiskt beräknade. Ur moderluten isolerades ytterligare 0,4 g anhydrid.

#### *Bärnstenssyra, ättiksyra och tionylklorid.*

### Försök 1.

5,9 g bärnstenssyra uppslammades i 9 g isättika (2 mol), värmdes något, varpå 18 g tionylklorid (2 mol) tilldroppades. Lösningen blev härvid kall. Småningom upphettades blandningen till kokning. C:a 1/2 tim. efter reaktionens början begynte acetylkloriden kondenseras i kylaren. Efter ytterligare 1/2 tim. avbröts upphettningen. Allt hade då löst sig och ingen gasutveckling kunde observeras. Blandningen kristalliserade efter avsvälning, försattes med 5 ml bensol, avsågs och tvättades med bensol. Utbytet var 4,44 g eller 89 % av det teoretiskt beräknade. Smältpunkten var 119—120°.

### Försök 2.

5,9 g bärnstenssyra försattes med 13,5 g tionylklorid (1 1/2 mol) värmdes till c:a 50—60°, varpå 5 ml isättika tilldroppades småningom. Reaktionen var rätt livlig. När den avtog, tillfogades 5 ml bensol och blandningen kokades under återlopp, tills allt löst sig. Efter avsvälning avsågs det utkristalliserade och tvättades med 3 ml bensol. Utbytet var 4,84 g eller 97 % av det teoretiskt beräknade, och smältpunkten 119—120°.

#### Litteratur.

- 1) Gerhardt, *Chiozza*, A. 87, 293 (1853); Volhard, A. 242, 150 (1887); Heintz, *Jahresb.* (1859), 279; Anschütz, A. 226, 8 (1884); Schulz, B. 18, 2459 (1885); Shriner, *Struck*, *Organ. Syntheses* 12, 66 (1932); Leder, *J. pr. chem.* 130, 268 (1931).
- 2) d'Arcet, *Ann. chim.* (2) 58, 282 (1885); Anschütz, B. 10, 1883 (1877); Oddo, *Manuelli*, *Gazz. chim. ital.* 26, 482 (1896).
- 3) A. 226, 8 (1884).
- 4) Anschütz, B. 10, 1883 (1877).
- 5) *Organ. Syntheses* 3, 21; 12, 67.
- 6) E. P. 507592 (1939).
- 7) H. Meyer, M. 22, 420.

## Inverkan av närvaro av olika substanser på additionen av ammoniak till maleinsyra.

Av

*Terje Enkvist.*

Inlämnat 19. I.—45.

### 1. Aldehydartade substanser överksamma. Försök i vattenlösningar.

I november 1937 avgav jag ett förberedande meddelande om försök att finna katalysatorer för addition av ammoniak till dubbelbindningar i omättade karbonsyror<sup>1</sup>). Den i nämnda meddelande relaterade ökningen av additionen av ammoniak till fumarsyra genom tillsats av vissa merkuriföreningar har vid fortsatt undersökning visat sig vara av katalytisk natur och har närmare beskrivits i ett meddelande om kvicksilverföreningar som katalysatorer vid syntes av asparaginsyra ur fumarsyra och ammoniak<sup>2</sup>). Den katalytiska effekten av merkuriföreningar synes vara omvändbar, ty såsom i ett särskilt meddelande<sup>3</sup>) angivits, befordra kvicksilverföreningar även avspjälkningen av ammoniak ur asparaginsyra. Däremot hava de i det förberedande meddelandet omnämnda positiva effekterna av närvaro av aldehydartade substanser på additionen av ammoniak till maleinsyra och kanelsyra vid närmare kontroll visat sig vara endast skenbara, trots att de beräknats ur i och för sig riktiga titreringsresultat. Efter anskaffning av en Beckman-pH-mätare med glaselektrod, som möjliggör pH-mätningar även i närvaro av aldehyder, framgick det nämligen vid av studeranden, *Maj-Lis Holmström* med omsorg utförda försök, att pH vid uppvärmning av den organiska syrans salt med ammoniumklorid i närvaro av aldehydartade substanser

1) Denna tidskrift 46, 165 (1937).

2) *T. Enkvist*, *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.* 72, 1927 (1939).

3) *T. Enkvist*, o. *K. Mäkelä*, denna tidskrift 53, 38 (1944).

trots närvaron av puffer sjunker rätt mycket. Detta beror tydligen på att den aldehydartade substansen ur ammoniumklorid på känt sätt<sup>4)</sup> bildar substans av aldehyd-ammoniaknatur samt klorväte. Den mängd ammoniak, som bindes vid formaldehyd, paraformaldehyd och glukos, kunde genom särskilt utförda försök i frånvaro av omättade karbonsyror konstateras kunna vara så olika vid olika pH, att detta räcker till för att förklara de i det förberedande meddelandet omnämnda skenbara katalytiska effekterna. Vid försök där pH genom tillsats av stora mängder puffer (natriumpropionat) hölls konstant, kunde ingen nämnvärd katalytisk effekt av aldehydartade substanser iakttagas (försök med akrylsyrelösningar och glukos, arabinos och askorbinsyra, vilka substanser vid mindre kraftig puffring givit starka skenbara katalytiska effekter).

Effekten av tillsats av paraformaldehyd prövades även genom att uppvärma 10 %:iga lösningar av maleinsyra i koncentrerad vattenlösning av ammoniak 2 eller 8 timmar till 100° och därpå avlägsna ammoniaken och bestämma aminokväve enligt van Slyke på tidigare<sup>2)</sup> beskrivet sätt. Ingen verkan av paraformaldehyden kunde iakttagas.

## 2. Försök i formamidlösning.

Då tydlig positiv effekt av organiska katalysatorer på additionen av ammoniak till maleinsyra ej kunde konstateras i vattenlösningar, studerades reaktionen i ett annat lösningsmedel nämligen formamid. Sålunda utförde stud. *Max Kulonpalo* försök att addera gasformig ammoniak till maleinsyra i formamidlösning under omskakning vid 100° under ett ringa övertryck, enligt samma princip som vid hydrering enligt Skita, varvid med ammoniak mättad mineral-smörjolja användes som spärrvätska och ammoniakvolymens minskning avlästes i en gasbyrett. Som tillsatser prövades bl. a. paraformaldehyd, betain, etanolamin, trietanolamin, piperidin, urinämne, pyridin, kinolin, isokinolin, fenol och glukos, somliga i närvaro av soda. Inga säkra positiva effekter kunde konstateras.

## 3. Titring av asparaginsyra med kvicksilveracetat.

Slutligen utfördes av stud. *Nils Fagerström* försök med lösningar av maleinsyra jämte olika tillsatser i absolut metylalkohol, vari inlett vattenfri ammoniak. Utfällning av asparaginsurt koppar kunde icke användas för bestämning av den bildade asparaginsyran, när maleinsyra icke såsom fumarsyran kan utfällas kvantitativt med merkuronitrat i salpetersur lösning, och maleinsurt koppar visade sig falla ut tillsammans med kopparaspartatet. I stället för utfällningen av kopparsalt användes vid försöken i metylalkohollösning därför ett titreringsförfarande, där närvaro av maleinsyra icke stör och där den genom indunstning med soda från ammoniak befriade reaktionspro-

<sup>4)</sup> *Cambier o. Brochet*, Bull. Soc. Chim. de France (3) 13, 406 (1895).

dukten i soda-alkalisk lösning titreras med kvicksilveracetat. Detta förfarande bygger på *Neubergs* och *Kerbs* kända metod att gravimetriskt utfälla aminosyror som karbaminsurt kvicksilver<sup>5)</sup>.

Det är min avsikt att närmare undersöka och om möjligt förbättra användbarheten av detta titreringsförfarande, vilket såvitt mig är bekant icke tidigare använts. Här skall därför endast förberedelsevis meddelas huru titreringen utfördes vid de i det följande beskrivna försöken:

En ammoniakalisk lösning, som innehöll inalles 0,004 ekvivalenter ammoniumsalt av olika dikarbonsyror, försattes med 3 ml 10 %:ig sodalösning, vilket är inemot 1 ½ gång den mängd soda, som teoretiskt erfordras för att överföra lösningens samtliga ammoniumsalter i natriumsalter. Lösningen indunstades sedan till torrhet på vattenbad, varefter löstes i litet vatten och tillsattes ytterligare 12 ml 10 %:ig sodalösning. Från en byrett tilldroppades under omrörning mercuriacetatlösning av känd koncentration, vanligen ca 5 %:ig. I början uppkom vid tillsats av kvicksilveracetatet en vit fällning, som löste sig vid omrörning. Titreringen fortsattes tills en bestående gul fällning (merkurikarbonat) uppkom.

Vid försök med natriumaspartatlösningar av känd koncentration visade sig dessa förbruka kvicksilveracetat i proportion till i lösningen ingående mängd aspartat. Genom särskilda blindförsök konstaterades, att lösningar av natriummaleinat, -fumarat och -malat icke själva förbruka kvicksilveracetat eller annars störa titreringen. Ammoniumsalter förbruka däremot kvicksilveracetat. Ammoniumsalterna avlägsnades därför städes före försöket genom indunstning med ett överskott sodalösning såsom ovan beskrivits.

## 4. Försök med maleinsyra i metanollösning.

Försöken med olika tillsatser i metanollösning utfördes så, att 0,002 mol maleinsyra löstes i 3 ml absolut metanol, som innehöll 7,8 g torr ammoniak på 100 ml lösning. Lösningen försattes med 0,0005 mol av den tillsats vars verkan skulle prövas och upphettades i ett litet, tillsmält glaströr ½ timme resp. 3 timmar vid 100°. Efter avsvälning öppnades glaströret, innehållet överfördes kvantitativt i en glasskål, försattes med ett litet överskott, vanligen 3 ml, 10 %:ig sodalösning och indunstades till torrhet på vattenbad. Därefter löstes i vatten, och tillsattes ytterligare 12 ml 10 %:ig sodalösning. Aminosyran titrerades med kvicksilveracetat såsom ovan beskrivits. Vid särskilda blindprov indunstades maleinsurt ammonium löst i vatten och försatt med tillsats och soda i lika mängder som vid huvudförsöket till torrhet på vattenbad och titrerades med soda och kvicksilveracetat såsom ovan angivits. I samtliga i det

<sup>5)</sup> *Neuberg o. Kerb*, Biochem. Zeitschr. 40, 498 (1912); 67, 119 (1914).

följande anförda fall förbrukades vid dessa blindprov alls icke kvicksilveracetat. För jämförelse utfördes även blindprov, där maleinsyran uppvärmdes i ammoniakhaltig metanol under samma tid och temperatur som vid huvudförsöken, men utan särskilda tillsatser.

Ingen eller på sin höjd alldeles minimal positiv katalytisk effekt kunde iakttagas vid användning av följande tillsatser: Na, Fe, J, P, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, KJ, AlCl<sub>3</sub>, KSCN, NaHSO<sub>3</sub>, MgO, Na-metylat, Mn-maleinat, Hg-acetat, ättiksyra, mjölksyra, salicylsyra, saligenin, benzoesyre-etyler, glycerin, mannit, dietylolamin, piperidin, anilin, dimetylanilin, pyridin, kinolin, isokinolin, karbazol, brucin, teobromin, cinkonin, cysteinhydroroklorid, aceton, acetofenon, acetofenon jämte Na-metylat, benzaldehyd, glukos jämte Na-metylat, sackaros. Några försök där åtminstone skenbara katalytiska effekter i en eller annan riktning kunde iakttagas, anföras i tabell 1.

T a b e l l 1.

*Förbrukning av 5 %:ig kvicksilveracetatlösning efter upphettning av maleinsyra med vattenfri ammoniak i lösning av abs. metanol med eller utan tillsatser i tillsmälta glasrör 30 min. vid 100° C.*

Maleinsyra »reinst», portioner om 232 mg = 0,002 mol. Ammoniaklösning absolut metanol, innehållande NH<sub>3</sub> 7,8 g/100 ml, 3,0 ml per försök.

Försök nr	Tillsats, 0,0005 mol	5 %:ig Hg(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -lösn., ml
1	—	2,0
2	—	2,4
3	KCN	0,9
4	Hexametylentetramin	0,4
5	Cu-maleinat	0,4
6	Co-maleinat	0,6
7	Glukos	0,6
8	Ag-acetat	0,5
9	ZnCl <sub>2</sub>	3,9
10	FeCl <sub>2</sub>	3,7
11	SnCl <sub>4</sub>	12,2
12	»	12,4

Kaliumcyanid, hexametylentetramin, koppar- och kobolt-maleinat, silveracetat och glukos synas hava fördröjt additionen av ammoniak till dubbelbindningen i maleinsyra (försök 3—8). *Stanniklorid* (försök 11 o. 12) och i viss mån även zink- och ferroklorid (försök 9 o. 10) synas däremot öka additionens hastighet.

## Summary.

In experiments on the catalytic effect of various substances on the addition velocity of ammonia to the ethylene bond in maleic acid the amino acids obtained as reaction products were roughly determined by titration with mercuric acetate in soda-alcaline solution. This method is developed from the known gravimetric precipitation of amino acids according to *Neuberg* and *Kerb*<sup>5</sup>). Ammonia and ammonium ion must be removed before the titration. This can be accomplished through evaporation of the soda-alcaline solution of the reaction products on the steam bath.

In experiments where this method was used it was found that addition of anhydrous stannic chloride accelerates the addition of ammonia to maleic acid in solution of absolute methanol at 100° C in sealed tubes. Even zinc- or ferrous chloride seems to have a similar effect, although much weaker.

## Inverkan av stanniklorid på additionen av ammoniak till maleinsyra, kanelsyra och akrylsyra i metanol-lösning.

Av Terje Enkvist, Osmo Mononen † och Bo Söderlund.

Inlämnat 19. I.—45.

### Innehåll:

	Sid.
1. Översikt .....	66
2. Försök med maleinsyra i metanol-lösning .....	67
a. Verkan av reaktionstid och mängd stanniklorid ....	67
b. Undersökning av reaktionsprodukterna .....	68
3. Försök med kanelsyra .....	70
a. Tidigare försök att addera ammoniak till etylenbindningen i kanelsyra .....	70
b. Verkan av reaktionstid och mängd stanniklorid ....	72
c. Undersökning av reaktionsprodukterna .....	72
4. Förberedande försök med akrylsyra .....	74
5. Försök att förstärka effekten av stanniklorid genom tillsats av eter eller anisol .....	75
6. Fall där stanniklorid ej befordrar additionen av ammoniak .....	75
a. Försök med fumarsyra i metanol-lösning.....	75
b. Försök med maleinsyra i vatten- och i glycerinlösning	76
c. Försök med pinen och kamfen i metanol-lösning ....	77
7. Reaktionsmekanismen vid inverkan av stanniklorid på additionen av ammoniak .....	77
8. Summary .....	78

### 1. Översikt.

En av oss har tidigare iakttagit<sup>1)</sup>, att stanniklorid i metanol-lösning synes gynna additionen av ammoniak till dubbelbindningen i maleinsyra. Vi hava numera närmare undersökt

<sup>1)</sup> T. Enkvist, denna tidskrift 61, (1944).

denna verkan av stanniklorid. Med anledning av de därvid vunna resultaterna hava vi utfört motsvarande försök även med fumarsyra, kanelsyra, akrylsyra, pinen och kamfen. För jämförelse har anställts försök med maleinsyra även i vatten- och i glycerinlösning.

### 2. Försök med maleinsyra i metanol-lösning.

#### a. Verkan av reaktionstid och mängd stanniklorid.

Maleinsyra uppvärmdes med vattenfri ammoniak löst i absolut metanol i tillsmälta rör i kokande vattenbad olika lång tid såväl utan tillsats som med tillsats av olika stora mängder stanniklorid.

Försöken utfördes så, att 2,32 g = 0,02 mol maleinsyra i glasrör löstes i absolut metanol (mängd se nedan), som framställdes genom att tillsätta något natrium till 99 %:ig metanol och destillera.

Därefter tillsattes 15 ml av en lösning av torr ammoniak i absolut metanol av koncentrationen 150 g NH<sub>3</sub>/l. Vidare tillfogades vattenfri stanniklorid, antingen 0,11 ml = 0,001 mol, 0,57 ml = 0,005 mol eller 1,71 ml = 0,015 mol. Härvid uppkom en vit fällning. Ytterligare 5 ml av den ovannämnda ammoniak-metanol-lösningen tillfogades, varvid fällningen gick i lösning. Den mängd absolut metanol, i vilken maleinsyran i början löstes, valdes städse så, att summan av volymerna av samtliga flytande tillsatser, stannikloriden inberäknad, utgjorde 30 ml. Vid särskilda blindprov utelämnades tillsatsen av stanniklorid. Den erhållna lösningen var i de olika fallen i allmänhet klar. Blott då 1,71 ml stanniklorid tillsatts hade något fällning förblivit olöst.

Glasröret tillsmältes och uppvärmdes i kokande vattenbad, varvid det kalla röret förvärmades 1 min. i vattenånga och först därefter nedsänktes i det kokande vattnet. Efter en bestämd tids förlopp uttogs röret ur det kokande vattnet och fick svalna i luft.

Efter avsvälning innehöllo samtliga tennhaltiga reaktionsblandningar ävensom vätskan från det blindprov, där lösningen värmts längst tiden (2 timmar), vit fällning, vars mängd var desto större ju mera stanniklorid tillsattes. Samtliga tennhaltiga lösningar, utom den som försatts med blott 0,11 ml stanniklorid och värmts endast 15 min., voro klarröda. Färgen var desto intensivare ju mera stanniklorid tillsattes och ju längre tid lösningen uppvärmts.

Glasröret öppnades och dess innehåll sköljdes med vatten kvantitativt över i en glasskål. Största delen av ammoniakerna avdrogs genom indunstning på vattenbad, varefter 30 ml 2 n sodalösning tillsattes. Härvid uppkom en fällning av tennföreningar, som avfilterades och tvättades med vatten. Filtratet indunstades till torrhet. Därefter tillsattes under omrörning först 30 ml 2 n och sedan 10 ml koncentrerad saltsyra. Den erhållna saltsura lösningen indunstades till torrhet på vattenbad och återstoden torkades i torkskåp vid ca 100°. Den vidare uppdelningen av substansen byggde på det kända faktum, att maleinsyra och även fumarsyra löser sig i eter, samt på iakttagelsen, att asparaginsyre-hydroklorid är olöslig i eter, men till skillnad från koksalt löslig i varm isättika. Den torkade återstoden extraherades därför i Soxhlet-apparat uttömmande med eter. Det i eter olösliga utkokades flere gånger med inalles 100 ml isättika. Härvid förblev det i reaktionsmassan ingående koksaltet olöst. Den filtrerade isättiklösningen indunstades på vattenbad, varvid fällning uppkom. Denna avfilterades två gånger under indunstningens gång. Det sista filtratet indunstades slutligen till torrhet på vattenbad. Fällningarna och in-

dunstningsåterstoden ävensom det vid extraktionen i Soxhlet-apparat erhållna eterextraktet torkades till konstant vikt vid 100°.

Den del av maleinsyran, som icke adderat ammoniak till dubbelbindningen; återfinnes i det på ovan angivet sätt erhållna eterextraktet, medan bildade hydroklorider av aminosyror ingå i isättikextraktet. Minskningen av halten eterlösligt och ökningen av mängden isättikextrakt visa huru reaktionen framskrider.

För jämförelse studerades reaktionen även genom att vid nya försök bestämma den i reaktionsmassan bundna mängden kväve efter det ammonium- och amidokväve avlägsnats genom indunstning i alkalisk lösning.

Vid de nya försöken förfors i början till och med indunstningen av den soda-alkaliska lösningen till torrhet på vattenbad alldeles lika som vid de tidigare beskrivna. Därefter löstes i vatten och indunstades ytterligare en gång till torrhet, varefter kväve bestämdes i återstoden enligt Kjeldahl.

Försöksresultaten framgå av tabell 1. I denna angives i en särskild kolumn även den ur mängden bundet kväve såsom asparaginsyre-hydroklorid beräknade mängden aminosyra.

Av de i tabell 1 anförda resultaten framgår bl. a. följande:

1) Mängden bundet kväve (aminokväve, bestämning se ovan) ökas i allmänhet proportionellt med reaktionstiden ända tills kvävemängden uppnått ett maximum om ca 10 % av den tillsatta mängden maleinsyra. Maximet är ungefär detsamma vid försök med och utan stanniklorid.

2) I närvaro av stanniklorid bindes kväve ända till fyra gånger så hastigt som utan stanniklorid.

3) Ökningen av hastigheten för bindningen av kväve är i reaktionens tidigare stadier i stort sett proportionell med mängden stanniklorid.

4) Minskningen av mängden eterextrakt och ökningen av mängden isättikextrakt går i allmänhet (obs. dock försöken 4 och 7) parallellt med ökningen av mängden bundet kväve.

5) Den av tillsatsen av stanniklorid föranledda ökningen av mängden bundet kväve är i g-atomer räknat vanligen mindre, på sin höjd ungefär lika med mängden tillsatt stanniklorid räknat i mol.

#### b. Undersökning av reaktionsprodukterna.

De reaktionsprodukter, som erhöles vid upphettning av maleinsyra med ammoniak i metanol-lösning 30 min. vid 100°

Tabell 1.

*Inverkan av ammoniak och stanniklorid på maleinsyra i lösning av abs. metanol vid 100° i tillsmälta rör.*

Maleinsyra »reinst» 2,32 = 0,02 mol. Mängd NH<sub>3</sub> : 3,00 g = 0,176 mol. Sammanlagda volymen av tillsatt CH<sub>3</sub>OH—NH<sub>3</sub> och SnCl<sub>4</sub> : 30,0 ml.

Försök nr	Mol SnCl <sub>4</sub>	Uppvärmn. tid, min.	Eterextrakt, mg	Isättikextrakt, mg	Bundet N		Asparaginsyrehydroklorid, mg <sup>1)</sup>
					mg	% av den tillsatta maleinsyran	
1	—	15	2179	418	32,5	1,4	393
2	0,001	»	1581	762	50,4	2,2	610
3	0,005	»	1375	908	60,5	2,6	732
4	0,015	»	44	3003	121	5,2	1464
5	—	30	1595	772	53,8	2,3	651
6	0,001	»	1277	1066	62,7	2,7	759
7	0,005	»	216	2340	113	4,9	1368
8	0,015	»	—	—	217	9,4	2626
9	—	60	1182	1278	134	5,8	1622
10	0,001	»	355	2541	151	6,5	1827
11	0,005	»	375	2123	194	8,4	2348
12	0,015	»	—	—	202	8,7	2445
13	—	120	281	2364	193	8,3	2336
14	0,001	»	236	2661	195	8,4	2360
15	0,005	»	231	—	246	10,6	2977
16	0,015	»	—	—	206	8,9	2493

med resp. utan tillsats av stanniklorid under försöksbetingelser, som motsvara förhållandena vid försöken nr 7 resp. 5, tabell 1, undersöktes tämligen ingående. Härvid gjordes försök att isolera aminosyror över deras kopparsalt på tidigare beskrivet sätt<sup>2)</sup>, över karbaminsurt kvicksilver<sup>3)</sup> och slutligen även genom 3 gånger utförd förestring med etylalkohol och klorväte och destillation av estrarna vid förminskat tryck<sup>4)</sup> sedan eventuellt förekommande amider förtvålats genom indunstning av analyssubstansens med ett överskott saltsyra försatta vattenlösning till torrhet. En mindre mängd asparaginsyra kunde isoleras över karbaminsurt kvicksilver ur reaktionsprodukten från ett försök som utförts med tillsats av stanniklorid:

<sup>1)</sup> Beräknad ur halten bundet kväve genom multiplikation med C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N.HCl/N.

<sup>2)</sup> T. Enkvist, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 72, 1929 (1939).

<sup>3)</sup> Neuberger och Kerb, Biochem. Zeitschr. 40, 498, (1912); 67, 119 (1914); Klein, Handbuch d. Pflanzenanalyse IV 1, s. 19.

<sup>4)</sup> Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 34, 433 (1901); Klein, loc. cit. sid. 114.

	Smp.	Ekivalentvikt vid titrering, fe- noftalein	% N enl. Dumas
Funnet .....	222°	128,9	10,36 <sup>6)</sup>
Beräknat för rac. asparagin- syra .....	227—228 <sup>6)</sup>	133,1	10,53

Vid försök både med resp. utan stanniklorid erhöles betydande kvantiteter något oren *fumarsyra*:

Smp. i tillsmält kapillar 273—275° resp. 272° (ren *fumarsyra* 286°); ekivalentvikt vid titrering 61,5 resp. 60,0 (teoret. värdet 58,0); gav fällning med merkurinitrat i salpetersur lösning.

Vid förestringsförsöken visade sig de etylestrar, som erhöles vid det försök där stanniklorid tillsatts till största delen vara lösliga i utspädd saltsyra. Detta innebär, att reaktionsprodukten bestod främst av aminosyre-estrar. Vid försök utan stanniklorid erhöles däremot etylestrar, som till övervägande del voro olösliga i utspädd saltsyra och alltså voro estrar av vanliga karbonsyror. Aminosyre-estrarna från försöket med stanniklorid kunde till största delen icke destilleras utan sönderdelning trots att förminskat tryck användes. Detta tyder på, att de vid försöken med stanniklorid erhållna aminosyrorna innehålla blott jämförelsevis litet asparaginsyra, men desto mera jämförelsevis högmolekylära kondensationsprodukter.

Synbarligen för tillsats av stanniklorid före uppvärmningen av maleinsyra med ammoniak i metanol-lösning ej blott till enkel addition av ammoniak till maleinsyran utan även till långt gående kondensations- eller andra reaktioner, där jämförelsevis högmolekylära produkter bildas. Samtidigt sker även omlagring av maleinsyran till *fumarsyra*. Sistnämnda reaktion sker även i frånvaro av stanniklorid och är icke oväntad, enär det tidigare är känt, att ammoniak har förmågan att överföra maleinsyra i *fumarsyra*<sup>7)</sup>.

### 3. Försök med kanelsyra.

a. Tidigare försök att addera ammoniak till etylenbindningen i *kanelsyra*.

Flere forskare hava tidigare försökt syntetisera  $\beta$ -fenyl  $\beta$ -aminopropionsyra ( $\beta$ -fenyl- $\beta$ -alanin) genom direkt addition av ammoniak till *kanelsyra* eller *kanelsyre-etyl*- eller *-metylester*. Deras erfarenheter hava varit föga uppmuntrande. Vid inverkan av koncentrerad vattenlösning av ammoniak på *kanelsyra* 3

<sup>5)</sup> T. Enkvist, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 72, 1931 (1939).

<sup>6)</sup> Analysen utförd av A. Schøeller.

<sup>7)</sup> Tanatar. Ryska fysikal. kem. sällskapets Journal 43, 1742 (1911); Clemo o. Graham, Journ. Chem. Soc. London, (1930) 213.

timmar vid 150°<sup>8)</sup> eller på *kanelsyre-etyl*<sup>9)</sup> eller *-metylester*<sup>10)</sup> vid rumtemperatur erhöles icke aminosyra utan *kanelsyre-amid*. Vid upphettning av *kanelsyre-etyler* med koncentrerad alkoholisk ammoniak flere timmar till 180° återvinnes enligt *Philippi* och *Spenner*<sup>11)</sup> estern efter försöket i oförändrad form. Samma resultat erhöles enligt nämnda auktorer även vid flere veckors inverkan av flytande ammoniak på samma ester, medan 4 månaders inverkan enligt *Stosius* och *Philippi*<sup>12)</sup> för till bildning av *kanelsyreamid* och litet  $\beta$ -fenyl- $\beta$ -aminopropionsyra. *Morsch*<sup>13)</sup> lyckades dock genom att låta ammoniak verka på *kanelsyre-etyler* i alkohol-lösning vid rumtemperatur mer än ett halvt år erhålla ett utbyte om 13 % *etyler* och 12 % *amid* av  $\beta$ -fenyl- $\beta$ -aminopropionsyra, samt efter 70 timmars uppvärmning av *kanelsyre-etyler* med flytande ammoniak ett utbyte om 35 %  $\beta$ -fenyl- $\beta$ -aminopropionsyre-*etyler*. Additionen av ammoniak till *kanelsyrans etylenbindning* förlöper alltså utan katalysator ytterst trögt. Där den lyckas går aminogruppen såsom i andra liknande fall till den kolatom vid dubbelbindningen, som ligger längst avlägsen från karboxylen, alltså i  $\beta$ -ställning.

Det enda oss bekanta tidigare försöket att använda katalysator för ifrågavarande reaktion gjordes av *Mailhe*<sup>14)</sup>, som ledde *kanelsyre-etyler* och ammoniak över thoriumoxid vid 490—500°. Resultatet blev *kanelsyrenitril*, ej aminosyra.

Syntesen av  $\beta$ -fenyl- $\beta$ -aminopropionsyra ur *kanelsyra* försvåras ytterligare av att denna aminosyra<sup>8)</sup> ävensom dess *amid*<sup>12)</sup> lätt avspjälkar ammoniak under återbildning av *kanelsyra* resp. *kanelsyreamid*.

Allt detta har lett till att  $\beta$ -fenyl- $\beta$ -aminopropionsyra i praktiken vanligen<sup>15)</sup> framställes ur *kanelsyra* icke genom inverkan av ammoniak utan genom kokning med hydroxylamin<sup>8)</sup>, eller också erhöles aminosyran på en helt annan väg, nämligen ur *benzaldehyd*, *malonsyra* och ammoniak<sup>16)</sup> resp. ammoniumacetat<sup>17)</sup>.

<sup>8)</sup> Posner, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 38, 2320 (1905).

<sup>9)</sup> Remfry, Journ. chem. Soc., London, 99, 623 anm. (1911).

<sup>10)</sup> Weerman, Rec. trav. chim. 37, 43 (1917); Beilsteins Handb. d. organ. Chemic 4 uppl., IX. Erg. Bd. 233.

<sup>11)</sup> Monatsh. f. Chem. 36, 107 (1915).

<sup>12)</sup> Monatsh. f. Chem. 45, 569, (1924).

<sup>13)</sup> Monatsh. f. Chem. 61, 299 (1932).

<sup>14)</sup> Bull. Soc. Chim. de France (4) 27, 229 (1920).

<sup>15)</sup> Fischer, Scheibler o. Groh, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 43, 2021 (1910).

<sup>16)</sup> Rodionow o. Malinskaja, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 59, 2957 (1926).

<sup>17)</sup> Evans o. Johnson, Journ. Amer. Chemic. Soc. 52, 5001 (1930).

b. Verkan av reaktionstid och mängd stanniklorid.

Försök att låta ammoniak verka på kanelsyra i metanol-lösning i tillsmälta rör vid 100° med eller utan tillsats av stanniklorid utfördes av oss fullt i analogi med de å sid. 2 och därpå-följande sidor beskrivna försöken med maleinsyra. Resultaten framgå av tabell 2.

Tabell 2.

Inverkan av ammoniak och stanniklorid på kanelsyra i lösning av abs. metanol vid 100° i tillsmälta rör.

Kanelsyra, smp. 133°, 2,96 g = 0,02 mol. Mängd NH<sub>3</sub> 3,00 g = 0,176 mol. Sammanlagda volymen av tillsatt CH<sub>3</sub>OH — NH<sub>3</sub> och SnCl<sub>4</sub>: 30,0 ml.

Försök nr	Mol SnCl <sub>4</sub>	Uppvärmn. tid, tim.	Eterex-trakt. mg	Isättike-trakt. mg	Bundet N mg	β-amino β-fenyl-propion-syre-hydroklorid, mg*
1	0,005	½		301		
2	0,005	5	2490	569		
3	—	48	2301	277	31,3	450
4	0,001	48	2220	625	45,9	661
5	0,005	48	1800	1288	113,0	1626
6	0,015	48	493		100,9	1452

Stannikloriden löste sig fullständigt före uppvärmningen utom vid försöket nr 6. Efter uppvärmningen innehöll bombrören städse större eller mindre mängder fällning, utom vid försöket utan stanniklorid (nr 3). Någon rödfärgning av reaktionsblandningen kunde, till skillnad från försöken med maleinsyra, icke iakttagas.

\*) Beräknat ur kvävehalten genom multiplikation med C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N.HCl/N.

Av de i tabell 2 anförda resultaten framgår, att stanniklorid tydligt befördrar bindningen av kväve även vid kanelsyra. Hastigheten av bindningen av kväve är betydligt lägre än vid motsvarande försök med maleinsyra. Ett maximum för kvävebindningen har nåtts vid en stanniklorid-tillsats om 1 mol på 4 mol kanelsyra. Större mängder stanniklorid synas giva mindre mängd bundet kväve i reaktionsprodukten.

c. Undersökning av reaktionsprodukterna.

8,88 g = 0,06 mol omkristalliserad kanelsyra löstes i en tryckflaska (mineralvattenflaska) i 150 ml absolut metanol, som innehöll 23,7 g vattenfri ammoniak. 1,71 ml = 0,015 mol nyss destillerad stanniklorid tillsattes, flaskan tillslöts och omskakades tills innehållet utgjorde en klar lösning. Flaskan ställdes i ett kallt vattenbad, som därefter upphettades till kokning och hölls kokande 48 timmar. Efter avsvälning innehöll lösningen ett tunt lager fällning. Flaskan öppnades och dess innehåll överfördes i en porslinskål och indunstades till ringa volym. 60 ml 10 %:ig sodalösning tillsattes under uppvärmning. Det uppkom en fällning av tennföreningar, som avfilterades och tvättades grund-

ligt med metanol. Filtratet indunstades till torrhet, försattes med 45 ml konc. saltsyra och 50 ml vatten samt indunstades under omrörning änyo till torrhet. Återstoden torkades i torkskåp vid ca 95° och extraherades i Soxhlet-apparat uttömmande med eter. Härvid erhöles 4,891 g eterextrakt, som var ljus till färgen och hade tydlig esterlukt. Smältpunkt hos råextraktet: 112°. Ekvivalentvikt vid titrering (fenoltalein): 172°. Här föreligger förmodligen kanelsyra (ren kanelsyra har smp 133° och ekvivalentvikt 148), i vilken ingår något kanelsyre-metylerter och därjämte möjligen även litet kanelsyreamid (smp 145—146°). Sistnämnda substans är nämligen löslig i eter och känd för att förtvålas synnerligen långsamt<sup>12</sup>). Att döma av titreringsresultatet kunna varken estern eller amididen förekomma i större mängder.

Det i eter olösta utkokades 3 ggr med isättika (60,50 resp. 40 ml), varefter filtrerades och tvättades med isättika. De förenade ättiksyrelösningarna indunstades på vattenbad tills fällning uppkom. Efter avsvälning filtrerades, varpå filtratet indunstades till torrhet på vattenbad. Den avfilterade fällningen och indunstningsåterstoden undersöktes med det resultat som framgår av tabell 3, där för jämförelse även egenskaperna hos ren β-fenyl-β-aminopropionsyre-hydroklorid anföras.

Fällningen och indunstningsåterstoden utgöres tydligen i huvudsak av β-fenyl-β-aminopropionsyre-hydroklorid C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N + HCl. Att fällningen innehåller mera klorjon och har lägre ekvivalentvikt än vad som kan beräknas ur nämnda formel kan förklaras genom antagandet att fällningen innehåller något av det översura saltet C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N + 3 HCl, som faller ut ur starkt saltsura lösningar<sup>8</sup>).

1,238 g av fällningen löstes i litet vatten och försattes med 6,14 ml natriumhydroxidlösning. Lösningen indunstades till ringa volym och fick stå över natten vid ca + 5°<sup>13</sup>). Det föll ut en ljusbrun fällning som avfilterades och torkades. Vikt 0,540 g. Genom indunstning av filtratet, förnyad avkyllning och filtrering erhöles ytterligare 0,330 g fällning. Fällningarna förenades och omkristalliserades ur vatten. Härvid erhöles en substans, som efter torkning visade smältpunkten 225°. Elementaranalys:

114,3 mg subst.: 8,20 ml N, 18° och 769 mm.  
 111,7 — » — : 268,1 mg CO<sub>2</sub>, 63,9 mg H<sub>2</sub>O.  
 Funnet: 65,46 % C, 6,40 % H, 8,52 % N  
 Beräknat för C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N 65,42 % C, 6,72 % H, 8,48 % N

Vid titrering (fenoltalein) visade sig substansen vara praktiskt taget neutral.

T a b e l l 3.

Undersökning av de i isättika lösliga reaktionsprodukterna erhållna vid uppvärmning av 8,88 g kanelsyra med ammoniak och 1,71 ml stanniklorid lösta i abs. metanol 48 timmar vid 100°.

Substans	Vikt efter torkning, g	Smp, °C	Ekvivalentvikt vid titrering	% HCl, titrerat enl. Volhard	% N enl. Kjeldahl
Fällning	1,79	219	184,3	25,5	6,9
Indunstningsåterstod	1,92	192			7,2
$\beta$ -fenyl- $\beta$ -aminopropionsyrehydroklorid $C_9H_{11}O_2N + HCl$		217—218	201,6	18,1	6,9

Den erhållna substansen utgjordes tydligen av  $\beta$ -fenyl- $\beta$ -aminopropionsyra, som enligt Posner<sup>8)</sup> har smältpunkten 231° vid hastig upphettning.

Additionen av ammoniak till kanelsyra i metanol-lösning i närvaro av stanniklorid leder alltså vid 2 dygns uppvärmning vid 100° till bildning av tämligen ren  $\beta$ -fenyl- $\beta$ -aminopropionsyra i ett utbyte, vilket, beräknat ur den erhållna mängden hydroklorid, utgör 34 % av det teoretiska. Utbytet kan högst sannolikt förbättras genom ändring av reaktionsbetingelserna. Reaktions tiden kan förmodligen förkortas genom val av en något högre reaktionstemperatur än 100°. Även sättet att upparbeta reaktionsprodukten torde kunna betydligt förenklas, genom att utnyttja faktum att  $\beta$ -fenyl- $\beta$ -aminopropionsyra är lättlöslig i utspädd saltsyra, men faller ut vid neutralisation. Utredningen av vilka reaktionsbetingelser som äro gynnsammast och huru stort utbyte i bästa fall kan uppnås erfordrar ytterligare försök. Redan nu torde man dock våga påstå, att användningen av stanniklorid gör inverkan av ammoniak på kanelsyra till det säkerligen billigaste förfarandet att framställa  $\beta$ -fenyl- $\beta$ -alanin och till den enda metod som lämpar sig för fabriksmässig framställning av denna aminosyra.

#### 4. Förberedande försök med akrylsyra.

Förberedande försök att uppvärma akrylsyra (1,44 g = 0,02 mol) med ammoniak löst i absolut metanol 30 min. vid 100° med stanniklorid (0,57 ml = 0,005 mol) och för jämförelse även utan stanniklorid utfördes i analogi med motsvarande försök med maleinsyra (sid. 67).

Vid upparbetningen av reaktionsprodukten erhöles vid försöket med stanniklorid 1,332 g isättikextrakt (främst aminosyrehydroklorider), medan vid motsvarande försök utan stanniklorid isolerades endast 0,035 g isättikextrakt. Vid bestämning av kväve enligt Kjeldahl på den genom indunstning med sodalösning behandlade reaktionsprodukten från ett försök utfört med samma mängder reagens och samma uppvärmningstid som det ovan beskrivna försöket med akrylsyra och stanniklorid erhöles 0,1109 g kväve vilket skulle motsvara 0,994 g  $\beta$ -alanin-hydroklorid.

Vid omkristallisation av isättikextraktet ur isättika erhöles en substans med smp 120° och ekvivalentvikt vid titrering (fenoltalein) om 115,0. Denna substans utgjordes sannolikt av  $\beta$ -alanin-hydroklorid, som i rent tillstånd har smältpunkten 122,5° och ekvivalentvikten 125,5.

Stanniklorid synes alltså utöva starkt positiv effekt på bindningen av ammoniak även vid akrylsyrans dubbelbindning.

#### 5. Försök att stärka effekten av stanniklorid genom tillsats av eter eller anisol.

Förberedelsevis må ytterligare meddelas, att vi utfört även några försök att förstärka effekten av tillsats av stanniklorid på maleinsyra och ammoniak i metanol-lösning genom att tillfoga eter eller anisol. Dessa försök utfördes analogt med försöket 2, tabell 1, sid. 69, således med 0,001 mol stanniklorid på 0,02 mol maleinsyra och med 15 min. uppvärmning vid 100°. Mängden tillsatt eter resp. anisol var 3 ml, alltså 1/10 av lösningens volym. För jämförelse utfördes även blindprov med tillsats av nämnda mängd eter resp. anisol enbart, utan tillsats av stanniklorid. Att döma av de erhållna mängderna eter- resp. isättikextrakt synes tillsats av eter eller anisol betydligt förstärka effekten av stanniklorid på additionen av maleinsyra, medan tillsats av eter eller anisol enbart, utan stanniklorid, icke påverkar reaktionen. Försöken fortsättas.

#### 6. Fall där stanniklorid ej befördrar additionen av ammoniak.

##### a. Försök med fumarsyra i metanol-lösning.

Vid försök där 2,32 g = 0,02 mol fumarsyra värmdes i metanol-lösning med ammoniak efter tillsats av 0,005 mol stanniklorid 30 min. till 100° analogt med det med maleinsyra utförda försöket nr 7, tabell 1, sid. 4, erhöles ej klar lösning ens vid uppvärmning. Vid upparbetning av reaktionsprodukten återvanns praktiskt taget hela den tillsatta mängden fumarsyra i oförändrad form:

Eterextrakt 2,114 g, isättikextrakt 0,174 g. Isättikextraktet visade sig vid titrering (fenoltalein) hava ekvivalentvikten 60 (beräknad ekv. vikt för fumarsyra 58), gav fällning med merkuronitrat i salpetersur lösning, var fritt från kväve och bestod således även det uppenbarligen av fumarsyra.

b. *Försök med maleinsyra i vatten- och i glycerinlösning.*

Ett försök gjordes att i vattenlösning addera ammoniak till maleinsyra efter tillsats av stanniklorid. Försöket utfördes med 2,32 g = 0,02 mol maleinsyra och 0,005 mol stanniklorid samt uppvärmning 60 min. vid 100° i tillsmält rör, fullt analogt med försök nr II, tabell 1, sid. 4, blott med vatten i stället för metanol som lösningsmedel. Vid upparbetningen av reaktionsprodukten återvanns största delen av substansen i eterlöslig form, och den erhållna, obetydliga mängden isättikextrakt gav icke reaktion på kväve. Intet kväve hade alltså bundits vid maleinsyrans dubbelbindning.

Även med *glycerin* som lösningsmedel i stället för metanol utfördes försök med 2,32 g = 0,02 mol maleinsyra och uppvärmning 5 timmar vid 100° i tillsmälta rör, såväl med stanniklorid (0,57 ml = 0,005 mol) som utan stanniklorid, i analogi med försöken nr 15 resp. 13, tabell 1, sid. 4. Vid bestämning av kväve på reaktionsprodukten efter indunstning med soda (sid. 3) konstaterades, att med stanniklorid bundits 32,2 mg och utan stanniklorid 29,1 mg kväve. Med glycerin som lösningsmedel går reaktionen alltså mycket långsammare än i metanollösning, och stanniklorid befördrar i glycerinlösning, till skillnad från vad som är fallet i metanol-lösning, praktiskt taget alls icke bindningen av kväve till maleinsyra.

c. *Försök med pinen, kamfen och styrol i metanol-lösning.*

Försök gjorde att efter tillsats av stanniklorid i metanol-lösning addera ammoniak till pinen, kamfen och styrol genom uppvärmning i tillsmälta rör vid 100° under 2 dygn. Ingen substans av amin-natur (saltsyrelöslig organisk substans) kunde erhållas ur reaktionsprodukten. Resultatet var alltså fullkomligt negativt.

## 7. Reaktionsmekanismen vid inverkan av stanniklorid.

Stanniklorid befördrar åtskilliga organisk-kemiska reaktioner såsom vattenavspjälkning vid syntes av fenolftalein, omlagring av terpenier,<sup>18)</sup> polymerisation av styrol<sup>19)</sup>, klorering av benzol<sup>20)</sup>, nitrobenzol<sup>21)</sup>, cyklohexan<sup>22)</sup> och dioxan<sup>23)</sup> och addition av klorväte<sup>24)</sup> eller formaldehyd<sup>25)</sup>. Däremot har stanniklorid icke

<sup>18)</sup> Meerwein o. Emster, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 55, 2500 (1922).

<sup>19)</sup> Williams, Journ. Chem. Soc., London, 1940, 775.

<sup>20)</sup> Pétricot, Bull. Soc. chim. de France (3) 3, 189 (1890).

<sup>21)</sup> Goldschmidt o. Lasen, Zeitschr. physikal. Chem. 48, 424 (1904).

<sup>22)</sup> Levine o. Cass, U. S. pat. 2154049, Amer. Chem. Abstr. 33, 5414 (1939).

<sup>23)</sup> Kucera o. Carpenter, Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 2346 (1935).

<sup>24)</sup> Hjerpe o. Gruse, U. S. pat. 2099480, Amer. Chem. Abstr. 32, 195 (1938).

<sup>25)</sup> Standard Oil Development Co, Ital. pat. 387293, Chem. Centralbl. 1942 II 2553.

veterligen tidigare använts för att befördra addition eller överhuvud inverkan av ammoniak.

De av oss både med kanelsyra och med maleinsyra utförda försöken utvisa, att den av stannikloriden föranledda ökningen av mängden bundet kväve i ekvivalenter räknat städse är mindre än mängden tillsatt tennklorid. Verkan av stanniklorid är alltså icke katalytisk i vanlig bemärkelse.

Estrar av omättade syror såsom maleinsyre- och fumarsyre-etylester<sup>26)</sup> addera lättare ammoniak till etylenbindningen än motsvarande fria syror. Man kunde därför komma på tanken, att stannikloridens verkan i metanol-lösning betingas därav, att den påskyndar föresträngen av den omättade syran, varefter den bildade estern skulle jämförelsevis hastigt addera ammoniak. De vid addition av ammoniak till kanelsyra kunna erfarenheterna utvisa emellertid, att en sådan uppfattning knappast kan vara riktig. Kanelsyre-etylester adderar nämligen vid upphettning med alkoholisk ammoniak utan särskilda tillsatser praktiskt taget alls icke ammoniak till dubbelbindningen<sup>11)</sup>. Stannikloridens verkan måste därför förklaras på annat sätt.

Stanniklorid har förmågan att bilda komplexa föreningar av ofta starkt sur natur med många slags organiska föreningar. Kloridens katalytiska egenskaper står uppenbarligen i samband med denna komplexbildning<sup>27)</sup>. Stanniklorid kan addera sig både till ammoniak<sup>28)</sup>, till metylalkohol<sup>29)</sup> till karbonsyror<sup>27)</sup>, bl. a. till kanelsyra<sup>30)</sup>, och till aminosyror<sup>31)</sup> alltså till samtliga vid beredning av våra reaktionsblandningar tillsatta substanser och dessutom till reaktionsprodukten. Faktum, att det vid tillsatsen av stanniklorid först bildas fällning, som sedan vid omskakning småningom löser sig (sid. 2), kan anses tyda på komplexbildning. Komplexen förstöres tydligen av vatten, enär stanniklorid i vattenlösning ej förmår påskynda additionen av ammoniak till maleinsyra (sid. 76). Våra i det föregående beskrivna resultat tyckas tyda på, att stannikloridens på komplexbildning byggande förmåga att befördra reaktioner icke inskränker sig till fall där sura föreningar bildas, utan kan göra sig gällande även i ett sådant enligt vanlig uppfattning alkaliskt medium som en metanol-lösning av ammoniak.

<sup>26)</sup> Dunn, Sidney och Fox, Journ. biol. Chemistry 101, 493 (1933), Chem. Centralbl. 1933 II 2808; Kövner o. Menozzi, Gazz. chim. ital. 17, 226, 1887, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, Ref. 86 (1888).

<sup>27)</sup> Meerwein, Über Ansolvosäuren u. ihre Bedeutung als Katalysatoren, Schriften d. Königsberger gelehrten Gesellsch. 3, Heft 5, s. 130, 131, 139 (1926).

<sup>28)</sup> Fireman, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 741 (1904); Schwartz o. Jeanmaire, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 65, 1443 (1932).

<sup>29)</sup> Rosenheim o. Schnabel, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 38, 2778 (1905); Pfeiffer, Ztschr. anorg. Chem. 87, 235 (1914).

<sup>30)</sup> Rosenheim o. Levy, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 37, 3667 (1904).

<sup>31)</sup> Druce, Chem. News 119, 73 (1919); Chem. Centralbl. 1920 I 857.

## 8. Summary.

Maleic acid (0,02 moles) was dissolved in absolute methanol, methanolic ammonia added, and the mixture (30 ml solution, 3 g NH<sub>3</sub>) held 15,30, or 60 minutes at 100° C in sealed tubes. Under these conditions, an addition of anhydrous stannic chloride (0,001, 0,005 or 0,015 moles) to the original reaction mixture was found to have a remarkable *accelerating effect on the addition of ammonia* to the ethylene bond in maleic acid. Besides some fumaric acid a small amount of aspartic acid was isolated from the reaction products. The bulk of the amino acid part of the reaction products seems, however, to consist of comparatively high molecular condensation products.

The addition of anhydrous stannic chloride was found to have a similar accelerating effect on the addition of ammonia to the ethylene bond even in cinnamic acid. A yield of 3,7 g of crude hydrochloride of  $\beta$ -phenyl- $\beta$ -alanine ( $\beta$ -phenyl- $\beta$ -aminopropionic acid) was obtained from a charge initially containing 8,88 g of cinnamic acid, 1,71 ml anhydrous stannic chloride and 23,7 g ammonia dissolved in 150 ml of methanol, by heating 48 hours at 100° C in a pressure flask, removing the ammonia and tin compounds and finally saponifying the amides with hydrochloric acid. It was possible to liberate  $\beta$ -phenyl- $\beta$ -alanine in pure form by simple neutralization of the water solution of the hydrochloride. The yield can probably be increased through systematic study of the effect of the conditions of reaction. The use of anhydrous stannic chloride and absolute methanolic solution changes the otherwise very difficult addition of ammonia to the ethylenic bond in cinnamic acid to the easiest way of manufacturing  $\beta$ -phenyl- $\beta$ -alanine.

Preliminary experiments seem to show, that stannic chloride has an accelerating effect on the addition of ammonia to the ethylene bond even in acrylic acid. A product of m. p. 120° C, probably raw hydrochloride of  $\beta$ -alanine, was isolated from the reaction mixture.

An accelerating effect of stannic chloride on the addition of ammonia to ethylene bonds has, as far as we know, not been earlier observed.

Addition of ether or anisol, in amount of about 10 % of the methanolic solution, seems to strengthen the effect of stannic chloride on the addition of ammonia to maleic acid.

Stannic chloride does not accelerate the addition of ammonia to fumaric acid in methanolic solution, nor to maleic acid in water or glycerine solution.

## Taisteluaineiden osoittaminen.

*Terje Enkvist.*

Allaoleva kirjoitus sisältää valikoiman ohjeita käyttökel-  
poisimmista taisteluaineiden eli taistelukaasujen osoittamis-  
reaktioista. Reaktiot ovat kylläkin kauttaaltaan ennestään  
tunnettuja, mutta eräitä ohjeita on kokemusten perusteella  
täydennetty ja muunnettu.

Taisteluaineiden osoittaminen on orgaanisen kvalitatiivisen  
analyysin haara. Kuten muitakin orgaanisia yhdistyksiä,  
osoitetaan taisteluaineitakin lopullisesti varmimmin eristä-  
mällä niitä, joko sellaisinaan tai johdannaisina, puhtaina ja  
kiinteinä yhdistyksinä, joista voidaan määrätä sekoitussulamis-  
piste. Tähän onkin periaatteessa pyrittävä. Koska taisteluaineit-  
ten väkevyys ilmassa tavallisesti on kovin pieni, on usein pakko  
turvautua herkkiin, vaikkakin vähemmän varmoihin osoitta-  
miskeinoihin, etupäässä värireaktioihin. On aina muistettava,  
että näitten spesifisyys on enemmän tai vähemmän epäilyk-  
senalainen, joten yhden ainoan reaktion perusteella on yleensä  
mahdotonta päätellä onko määrättyä taisteluainetta esiinty-  
nyt. Tämä on mahdollista vasta sitten, kun on saatu useita  
luonteeltaan toisistaan poikkeavia saman taisteluaineen reak-  
tioita.

### Kaasunäytteiden otto.

Kaasunäytteissä voi esiintyä mitä monilatuimpia aineita  
ja esineitä. Mainittakoon vain ilma, erilaatuinen maa, lumi,  
vesi, ammuksat ja ammusten sirpaleet, elintarvikkeet, vaatteet  
ja varusteet, oksat, lehdet ja ruoho.

Maa- ja luminäytteet y. m. s. otetaan parhaiten lusikalla tai  
pienellä lapiolla puhtaisiin, ilmatiiviisti suljettaviin pelti- tai  
vankkatekoisiin lasiastioihin, vesinäytteet lasipulloihin, suu-  
remmat pomminsirpaleet pihdeillä kumi- tai öljykangaspus-  
seihin. Käytetyt lusikat, lapiot, pihdit y. m. s. on heti käytön  
jälkeen puhdistettava esim. pistämällä useita kertoja maahan  
sekä pesemällä kloorikalkkivellillä tai ainakin vedellä. Vesi-  
näytteitä otettaessa on tiedettävä, että taisteluaine usein on  
raskasta ja veteen liukenematonta, joten se esiintyy öljypisa-

roina tai sakkana pohjassa tai sitten pintajännityksen kannattamana pinnalla. — Epäilyksenalaisia nestepisaroiita maassa tai kasvullisuudessa y. m. imeytetään suodatinpaperiin, vanuun tai kapillaaripipetteihin. Ilmassa kaasumaisena esiintyvää taisteluaainetta voidaan saada näytteitä:

a) ottamalla ilmanäyte astiaan, esim. avaamalla ilmatyhjää pulloa,

b) imeyttämällä ilmassa oleva taisteluaaine liuottimeen, esim. alkoholiin tai petroliin,

c) imeyttämällä kaasu kiinteään aineeseen, esim. silikageeliin tai aktiivihiileen.

Pölymäisiä taisteluaaineita saadaan tarttumaan esim. vanulla täytettyyn pölysuodattimeen ja osittain myös silikageeliin.

### Taisteluaaineyhteiden tutkimisen vaiheet.

Kun taisteluaainetta tutkitaan, on tavallisesti tärkeätä usein hyvinkin nopeasti saada edes ylimalkainen käsitys siitä mitä taisteluaaineita näytteessä todennäköisesti on. Tämä kiireellisyys voi johtua sotilaallisista syistä, mutta se on usein tarpeen jo tutkimisen oikean jatkamisen edellytyksenä. Useat taisteluaaineethan ovat siksi helposti haihtuvia tai muuttuvia, että jollei niitä heti tutkimuksen alussa saada osoitetuiksi, niin niitä ehkei enään myöhemmin saadakaan esille. Tämän takia tehdään näytteestä ensin kaikki tärkeät, nopeasti suoritettavat kokeet, ja siten, että nopeimmiten haihtuvia ja muuttuvia taisteluaaineita koetetaan ensin. Aluksi tehdään — varovaisesti — alustava hajukoe ja senjälkeen reagenssipaperireaktioita. Näitä kokeita suoritettaessa ei saa pitää näyteastiaa avoinna tarpeettoman kauan.

Vasta senjälkeen kun on saatu ylimalkainen käsitys ainakin helposti haihtuvista näytteessä olevista taisteluaaineista, ryhdytään eristämään taisteluaainetta näytteestä liuottimella uutamalla tai erikoistapauksissa haihduttamalla, koko ajan taisteluaineen häipymisen ja muuttumisen mahdollisuudet huomioon ottaen. Taisteluaainetta eristetään, mikäli mahdollista, tislamalla, härmistämällä, kiteyttämällä tai liuottimien avulla eri kemialliset yksilöt. Eristetystä taisteluaainesta suoritetaan ensin alustavat esikokeet ja senjälkeen erikoisreaktiot. Jos taisteluaainetta on saatu eristetyksi niin paljon, että siitä voidaan saada edes jonkun milligramman suuruiset, jokseenkin yhtenäiset näytteet, määrätään näistä fysikaaliset vakiot, jotka usein erinomaisella tavalla selvittävät mistä aineesta on kysymys.

Erikoisesti on analyysissä huomioon otettava, että näytteet usein sisältävät pieniä määriä räjähdysaineita ja niiden palamistuloksia. Etenkin pikriinihappoa otetaan usein taisteluaaineyhteisiin sen huomiota herättävän värin takia.

Yllämainitun perusteella jakautuu taisteluaaineyhteiden täydellinen tutkimus seuraaviin vaiheisiin:

- A. Aistinhavainnot.
- B. Taisteluaineen osoittaminen suoraan näytteestä ilmaisinpaperi-reaktiolla t. m. s.
- C. Taisteluaineen eristäminen näytteestä.
- D. Eristetyn taisteluaineen alustavat esikokeet.
- E. Erikoisreaktioiden suorittaminen.
- F. Fysikaalisten vakioitten määrääminen.

### A. Aistinhavainnot:

#### 1) Haju:

Useissa tapauksissa voi jo hajun perusteella päästä jokseenkin varmaan tulokseen taistelukaasun laadusta. Tämä koskee etenkin tunnettuja kaasuja, mutta hajukoe voi antaa uusienkin kaasujen laadun suhteen arvokkaita viittauksia. Hajukokeen oikein arvostelemiseen vaaditaan kuitenkin suurta tottumusta, eikä sen perusteella sittenkään voida ehdottoman varmasti määrittellä kulloinkin ko. ainetta. Hajukoetta tehtäessä näytettä tavallisesti lämmitetään sopivassa astiassa.

#### 2) Ulkonaiset ominaisuudet y. m.:

Riippuen näytteen laadusta, todetaan taisteluaineen fysikaalinen olomuoto sekä väri. Näitten ominaisuuksien perusteella ei usein voida paljoakaan päätellä taisteluaineen laadusta, sillä useimmiten taistelukaasut ovat teknillisiä tuotteita, joten väri ja olomuoto voivat vaihdella, vaikka olisi kysymys samastakin kaasusta. Lisäksi näyte sisältää monasti useampia aineita liuoksina. Jos on kysymys nesteestä ja ainetta on riittävästi, hankitaan pienin esikokein alustava käsitys nesteen ominaispainosta (aivan pieni tippa veteen, huom. pintajännitys) ja haihtumiskyvystä (esim. lämmittämällä pieni pisara kellolasilla). Tämä on tärkeä varsinkin sen takia, että tutkitavaksi voi joutua aineita, jotka eivät ole taistelukaasuja (öljyä esim.). Taistelukaasut ovat yleensä, liuoksinakin, vettä raskaampia.

### B. Taisteluaineitten suoranainen osoittaminen näytteistä:

Pysyvien taistelukaasujen indikointi.

*Sinappikaasu ja levisiitti.*

Esikokeena voidaan käyttää sudaanijauhereaktiota (1). Sudaanijauhe: 1 osa sudaanipunaista (etenkin Sudanrot B.B. ja 7 B ovat hyviä, mutta useimmat muut sudaanipunaiset, esim. G, 3 R, 5 B, R kelpaavat; sinisiäkin värejä voidaan edullisesti

käyttää), 1000 osaa liitua, 3000 osaa kvartsihiekkää. Jauhe on melkein väritön ja muuttuu sinappikaasun ja levisiitin vaikutuksesta kirkkaan punaiseksi. Tämän aiheuttavat myös muut liukenevaisuudeltaan rasvamaiset aineet, sekä eräät taisteluaineet että myös esim. tavallinen koneöljy ja alkoholikin. Jauhetta voidaan myös kiinnittää paperiin, jota siten käytetään indikoimispaperina. — Sinappikaasun ja koneöljyn y. m. s. aiheuttamien täplien eroittaminen toisistaan rautakloridi-liitujauheella (1) ei näytä olevan käyttökelpoinen.

**S - p a p e r i:** Tämä muodostaa kostutettuna sinappikaasun vaikutuksesta kellertävän täplän, jossa on punertavat reunat. Reaktio on spesifinen. Väri on suhteellisen heikko ja näkyy hyvin vain valoa vastaan. Levisiittipisara taas muodostaa paperille puhtaasti keltaisen täplän.

**Kultakloridipaperi (2):** Kultakloridia tai kulta-natriumkloridia liuotetaan veteen 10 %:iseksi liuokseksi, jolla suodatinpaperi kostutetaan. Tähän paperiin nestemäinen sinappikaasu muodostaa parissa sekunnissa hyvin selvästi näkyvän, voimakkaan punaisenruskean täplän. Eräät aineet, esim. lysoli, tummentavat myös kultakloridipaperia, vaikka syntynyt väri tällöin tavallisesti on toinen kuin sinappikaasun aiheuttama. Käytännössä on myös otettava huomioon, että myös maa tai sen uute voi värjätä tavallisenkin suodatinpaperin ruskeaksi. — Sinappikaasun aiheuttama väri vaalenee parissa tunnissa melkein näkymättömäksi; vuorokauden kuluttua paperissa on heikko violetti väri, joka esiintyy samanlaisena sokeassa kokeessa ja johtunee valon vaikutuksesta kultakloridiin. — Kaasumainen sinappikaasu aiheuttaa kultakloridipaperille vain heikon ruskean värin. — **Levisiitti** muodostaa (nesteinä) kultakloridipaperille hitaasti parin tunnin kuluttua selvästi näkyvän violetin värin, joka yleensä ei ole paljoa voimakkaampi kuin sokeassa kokeessa.

Halvempaa on käyttää 0.25 %:isella kultakloridiliuoksella kostutettua paperia (2). Tämä ei kylläkään sanottavasti muuta väriään sinappikaasun vaikutuksesta, mutta jos paperi sen jälkeen kun se on kostutettu sinappikaasu-nesteellä pidetään muutamia sekunteja 3 %:isessä merkuronitraattiliuoksessa, muuttuu se mustaksi muualta paitsi niissä kohdissa, joissa on sinappikaasua. Nämä kohdat erottuvat valkeina täplinä.

**Difenylamiini-dimetylamino-bentsaldehydi-paperi** (ktso siv. 4): Tämä paperi reagoi paitsi fosgeenin ja kloorin myös väkevien happojen kanssa. Kosteuden vaikutuksesta levisiitti hydrolysoituu nopeasti ja sinappikaasu hitaasti muodostaen suolahappoa. Tästä syystä nestemäinen levisiitti reagoi melkein aina mainitun paperin kanssa, muodostaen siihen heti kirkkaanruskean tai keltaisen täplän. Sinappikaasupisara antaa saman värireaktion vasta pitemmän ajan (tuntien tai

vuorokausien) kuluttua. Sinappikaasulla kyllästetty ilma (esim. sinappikaasua sisältävässä pullossa) muuttaa paperin heti keltaiseksi. Koska sinappikaasu haihtuu hitaasti, kestää kuitenkin kauan ennenkuin tätä reaktiota saadaan ilmasta asiassa, jonka pohjaan on pantu sinappikaasua.

**Metyloranssi** ja muut indikaattorit: Yllämainitusta syystä reagoi osaksi hydrolysoitunut levisiitti ja sinappikaasu metyloranssin, bromfenolisinisen-, kongopunaisen y. m. happoindikaattorien kanssa. Näitä indikaattoreita voidaan käyttää indikaattoripapereina.

Reaktio ei tietenkään ole spesifinen sinappikaasulle ja levisiitille: kaikki vahvasti happamat aineet kuten useimmat muut taisteluaineet, suojasavut, typen oksideja sisältävät räjähdyskaasut y. m., reagoivat samalla tavalla.

#### Helposti haihtuvain kaasujen osoittaminen paperireaktiolla:

Suljetussa astiassa olevasta taisteluainenäytteestä haihtuu kaasua useimmiten niin paljon, että se voidaan osoittaa paneamalla reagenssipaperi suoraan astiaan.

#### Fosgeeni.

**p-dimetylamino-bentsaldehydi - difenylamiinipaperi (3).** 5 g p-dimetylamino-bentsaldehydiä ja 5 g difenylamiinia liuotetaan 100 ml:aan alkoholia. Suodatinpaperi kastetaan tähän liuokseen ja kuivataan pimeässä hiilidioksidi-ilmakehässä. Paperi säilytetään valolta suojattuna suljetussa astiassa. Fosgeenin vaikutuksesta paperin väri kaasupitoisuutensa mukaan muuttuu seuraavasti: valkea-vaaleankeltainen — sitruunankeltainen — oranssinruskea.

**Herkkyys:** Kirjallisuudessa mainitaan paperin herkkyydeksi 4 mg/m<sup>3</sup>. — Kloori aiheuttaa paperiin samankaltaisen, hieman vihertävän värireaktion. Myös hapot, kuten suola- ja rikkihappo, muuttavat paperin keltaiseksi, joten paperia ei voi käyttää sumu- ja savuverhossa olevan fosgeenin osoittamiseen. Levisiitin ja sinappikaasun suhtautumisesta ktso yllä!

Puhdas klorpikriini ei reagoi tämän paperin kanssa, mutta teknillinen klorpikriini aiheuttaa, jos sen väkevyys on suuri, usein positiivisen reaktion, koska se sisältää epäpuhtauksina m. m. fosgeenia tai suolahappoa.

**Dimetylamino-nitrosifenoli - m-dietylamino-fenolipaperi (4):** Liuos I: 0.1 g nitrosodimetylamino-fenolia (OH:N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:NO = 1:3:6) ja 50 ml ksyloolia (kuumaa). — Liuos II: 0.25 g m-dietylamino-fenolia ja 50 ml ksyloolia. Sekoitetaan 5 ml liuosta I ja 2 ml liuosta II keskenään. Seos säilyy 4 vrk. Tätä tiputetaan pari tippaa suodatinpaperille. Hieman kostea paperi reagoi fosgeenin kanssa, jolloin

ruskeankeltainen paperi muuttuu sinertävän vihreäksi. Reaktio on spesifinen: suolahappo ja rikkihappo eivät aiheuta värinmuutosta, väkevät typpihappohöyryt voivat muuttaa paperin vaaleanvihreäksi. Ulkoilman kosteus on yleensä riittävä, niin ettei paperia tarvitse erikoisesti kostuttaa. m-dietylamino-fenolin asemesta voidaan käyttää vastaavaa dimetylyhdistystä.

**Kloori:** Jodkaliumtärkkelyspaperi (5): 1 g tärkkelystä hangataan huhmaressa pienen vesimäärän kanssa puuroksi ja kaadetaan sitten 50 ml:aan kuumaa vettä. Liuos suodatetaan mikäli on tarpeellista ja sen annetaan jäähtyä. Tähän lisätään 50 ml liuosta, jossa on 2 g sinkkikloridia ja 2 g kaliumjodidia. Suodatinpaperi kastetaan tähän liuokseen ja kuivataan. Tämän jälkeen se kostutetaan ammoniumrodanidiliuoksella, jolloin paperi muuttuu hygroskoopiseksi. Täysin kuivana paperi ei nim. reagoi herkästi. Paperi on säilytettävä pimeässä. Kloorin vaikutuksesta valkea paperi sinistyy. Herkkyys: 22 mg/m<sup>3</sup>. Typen oksidit ja muutkin hapettavat aineet antavat saman reaktion. Spesifisempi on kirjallisuuden mukaan:

**Kadmiumjodidipaperi (4).** Tämä reagoi ilman muuta kloorin kanssa, mutta typen oksidien kanssa vasta sen jälkeen kun se on kostutettu kivennäishapolla. Se valmistetaan muuten kuten jodkaliumtärkkelyspaperi (ktso yllä), sillä erotuksella, että sinkkikloridin ja kaliumjodidin asemesta käytetään liuoksessa 5 g kadmiumjodidia ja 5 g natriumasettaattia.

**Fluoresseiniipaperi (6).** 0.2 g fluoresseiniä liuotetaan 2—3 ml:aan lipeä-liuosta, lisätään 2 g kaliumkarbonaattia, 30 g kaliumbromidia, 10 ml glyseriiniä ja 250 ml vettä. Kun kaikki ainekset ovat lienneet, imeytetään liuos suodatinpaperiin, joka sen jälkeen kuivataan. Paperi on väriltään keltaista ja muuttuu kloorin vaikutuksesta punaiseksi. Herkkyys 35 mg/m<sup>3</sup>.

**Difenylamiini - dimetylamino bentsaldehydipaperi** värjäätty kloorin vaikutuksesta vihreäksi tai keltaiseksi (ktso yllä).

**Typen oksidit:** Suhtautuminen jodkaliumtärkkelyspaperiin ja kadmiumjodidipaperiin, ktso yllä!

**Klorpikriini:** Dimetylaniliinipaperi (7): 10 g dimetylaniliinia liuotetaan 100 ml:aan bentsolia. Suodatinpaperi kastetaan tähän liuokseen. Kun tämä paperi joutuu klorpikriinipitoiseen ilmaan, se värjäätty keltaiseksi tai ruskeaksi. Jos ilmassa on ollut mainittua kaasua vain vähän, paperin väri katoaa nopeasti, kun paperi viedään puhtaaseen ilmaan. Samoin väri häviää, kun paperi kastetaan hiilitetrakloridiin. Väriin hävittyä voidaan paperi käyttää uudelleen. Kloori, bromi ja nitrokaasut aiheuttavat myös paperille värin muutoksen, mikä kuitenkin eroaa klorpikriinin aiheuttamasta väristä eikä häviä hiilitetrakloridikäsittelyllä.

**Dimetylamino bentsaldehydipaperi (6).** 5 g dimetylamino bentsaldehydiä liuotetaan 100 ml:aan alkoholia. Suodatinpaperi kastetaan tähän liuokseen ja kuivataan. Klorpikriinin vaikutuksesta muodostuu paperille keltainen täplä. Herkkyys: väritäplä syntyy vain nestemäisen klorpikriinin vaikutuksesta.

**Hiilimonoksidi:** Palladiumkloruuripaperi (8): Suodatinpaperia kostutetaan 1 %:isella palladiumkloruuriliuoksella, annetaan kuivua pimeässä ja kostutetaan sen jälkeen 5 %:isella natriumasettaatti- tai klorkalsiumliuoksella, jotta paperi pysyisi kosteana. Hiilimonoksidin vaikutuksesta paperi tummenee: reaktio vaatii kuitenkin, varsinkin pienempien hiilimonoksidikonsentraatioiden ollessa kysymyksessä, pitemmän ajan, muutamasta minuutista (0.05 % CO) 24 tuntiin (0.005 % CO) (9). Ei spesifinen. Tarkemmissa kokeissa on paperi pidettävä pimeässä.

**Sinihappo:** Bentsidiini-kupariasettaattipaperi (10): Liuos I: 2.86 g kupariasettaattia liuotetaan litraan vettä. — II: 475 ml huoneen lämmössä kyllästettyä bentsidiiniasetaattia (tämä aine liukenee hyvin huonosti veteen) ja 525 ml vettä.

Ennen käyttöä sekoitetaan yhtä suuret tilavuusmäärät kumpaakin liuosta keskenään. Seos pysyy muuttumattomana pari viikkoa. Puhtaalle suodatinpaperille tiputetaan pari tippaa liuosta. Paperi asetetaan kosteana sinihappopitoiseen ilmaan. Ellei tällöin muodostu selvää sinistä väriä 7:ssä sekunnissa, ei ole olemassa sinihappomyrkytysvaaraa. Herkkyys: 1 mg/m<sup>3</sup>. Ei spesifinen. Hapettavat aineet antavat saman reaktion. — Suodatinpaperin voi myös etukäteen kastaa kupariasettaattiliuokseen ja myöhemmin juuri ennen käyttöä bentsidiiniliuokseen.

**Natriumpikraattipaperi (11):** Liuos I: 0.1 g soodaa, 100 ml vettä. Liuos II: 0.1 g pikriinihappoa, 100 ml vettä. Suodatinpaperi kastetaan ensin liuokseen I ja annetaan kuivua, sen jälkeen se kastetaan liuokseen II. Valkea paperi muuttuu sinihapon vaikutuksesta keltaiseksi. Hyvin herkkä, mutta ei spesifinen. Rikkivety, rikkidioksidi, aldehydijä asetonit antavat samanlaisen reaktion.

**Rikkivety:** Lyijyasettaattipaperi.

### C. Taisteluaineiden eristäminen näytteistä.

Taisteluaine eristetään tavallisesti näytteestä *ekstrahoimalla sitä liuottimella.*

Erikoistapauksissa kaasu eristetään näytteestä kaasumaisena lämmittämällä näytettä ja johtamalla ilmaa läpi erikoi-

nessa kaasunhaihduttamiskojeessa (12). Tämä tulee kysymykseen etenkin kun on käsiteltävä kovin helposti haihtuvaa kaasua.

*Ekstrahoisessa* on yleensä edullisinta käyttää petrolieetteriä, johonka useimmat taisteluaineet, m. m. sinappikaasu ja levisiitti, liukenevat; vesi ja useimmat räjähdysaineet jäävät sitävastoin liukenematta petrolieetteriin. Adamsiitti ei liukene hyvin petrolieetteriin eikä etyleetteriinkään, joten sen uuttamiseen on käytettävä esim. alkoholia tai kloroformia. Varsinkin kloroformiin adamsiitti liukenee hyvin helposti.

Yksinkertainen ekstraktiokoje voidaan rakentaa n. s. suodatusputkea käyttäen.

Kun liuotin tislataan pois, on etenkin lopussa tarkettava tislettä ja erikoisesti sen hajua mahdollisten haihtuvien kaasujen toteamiseksi. Viimeiset liuottimen jäännökset poistetaan varovaisesti mahdollisimman alhaisessa lämpötilassa, ettei taistelukaasu pääsisi haihtumaan. On muistettava, että eräitä erikoisreaktioita voidaan suorittaa suoraan liuoksestaikin tislauksella liuotinta täydellisesti pois.

Eristettyä taistelukaasua voidaan, jos sitä on riittävästi puhdistaa tislauksella, sublimoimalla tai kiteyttämällä (sivu 25).

*Kaasunhaihduttamiskojeesta* johdetaan kaasupitoinen ilma reagenssiluoksia sisältäviin imeyttämiskojeisiin, erikoistapauksissa silikageeliputkiin tai reagenssipaperiputkeen.

Tavallinen imeyttämiskoje on n. s. *L i g t e n b e r g - p u t k i* (1), pieni V-putki, jonka taitekohtaan reagenssi asetetaan ja jossa reagenssin yläpuolella on laajennus räiskymisen estämiseksi. Ennen koetta todetaan ensin, että kaasuttamiskojeen putket ovat kuivat ja puhtaat (kuivataan johtamalla lämmintä ilmaa läpi) sekä suoritetaan sokea koe tyhjällä kojeella, jolloin todetaan, ettei sen läpi johdettu ilma muuta bromfenolisinisen väriä (0.001 % vesiliuos saatu miedontamalla 0.1 %:sta bromfenolisinisen alkoholiliuosta tislattuna vedellä). *R e a g e n s s i p a p e r i p u t k e a* voidaan käyttää seuraavalla tavalla: Reagenssipaperiin pistetään neulalla pieni reikä. Paperi kiinnitetään esim. kuminauhaa käyttäen kahden päistään tasaiseksi hiottu lasiputken (ø 0.5 cm) väliin (*G u t z e i t - p u t k i*). Ilmavirran mukana kulkeva kaasu kulkee kaasuttamislaitteesta reagenssipaperin lävitse, jolloin reijän ympäristö värjäytyy kaasun vaikutuksesta.

#### D. Alustavat esikokeet:

1. *Hajoaminen veden vaikutuksesta.* Kapillaritippa ekstraktia ja 0.5 ml vettä lämmitetään mikrokoeputkessa ja kloori osoitetaan 5 %:lla hopeanitraattiliuoksella typpihapon läsnäollessa.

Esimerkkejä taisteluaineiden suhtautumisesta:

*D i f o s g e n i*: hajoaa heti HCl:ksi ja CO<sub>2</sub>:ksi.

*S i n a p p i k a a s u*: hajoaa hitaasti HCl:ksi ja tioglykoliksi. Suolahappo voidaan osoittaa indikaattorilla. Esimerkiksi jos johdetaan sinappikaasupitoista ilmaa bromifenolisinisellä värjättyyn tislattuun veteen (sivu 9), muuttuu indikaattorin alkuperäinen sinisenvioletti väri melkein heti vaaleankeltaiseksi.

*A l i f a a t t i s e t a r s i i n i t*: *C l a r k I* ja *a d a m s i i t t i*: hajoavat muodostaen suolahappoa.

*K l o r p i k r i i n i*: puhdas aine ei hajoa (4), mutta teknillinen tuote sisältää fosgeenia y. m., joka voi aiheuttaa heikon sakan hopeanitraatilla.

Kaasunäytteestä voidaan nopeasti todeta onko siinä hydrolyyttisesti suolahappoa muodostavia kaasuja keittämällä jo alkuperäistä näytettä tislattuna vedellä, suodattamalla ja koettamalla suodoksesta hopeanitraatilla, tai, ellei maa sisällä kalkkia tai muita emäksiä, myös indikaattorilla (metylioransi, bromfenolisininen, kongo) onko suolahappoa muodostunut. Tällöin on tietysti huomioon otettava, että saastuttamatonkin maa voi sisältää klorideja.

2. *E l e m e n t a r i a n a l y y s i*. Kvalitatiivisen elementarianalyysin avulla osotetaan kloori, bromi, jodi, rikki, typpi ja arseeni, erikoistapauksissa myös rauta, nikkeli, lyijy, fluori, telluuri y. m. Jos analyysi suoritetaan epäpuhtaasta aineesta, se ei anna luotettavaa tulosta. Aine on sentähden puhdistettava ennen analyysiä. Usein on kuitenkin tärkeätä saada nopeasti tietää sisältääkö näyte arseenia tai rikkiä, sillä näitten alkuaineiden toteaminen viittaa määrättyihin aineryhmiin tai aineisiin, kun taas niiden puuttuminen on todisteena siitä, ettei näyte sisällä arsiineja eikä sinappikaasua.

#### *Kloori (Halogeenit).*

Halogeenien osoittaminen on paras suorittaa käyttämällä kuparilankaa. Lasisauvan päähän sulatetaan 1 mm:n paksuinen kuparilanka, joka kierretään kierukaksi tai jonka vapaata päätä lyödään 2—3 mm:n levyksi. Tätä kuumennetaan liekissä, jolloin se peittyi kuparioksidilla. Halogeenien koettamiseksi pannaan hapettuneelle, vielä lämpimälle, ei kuitenkaan hehkuvalle langalle koehiukkanen tai pisara liuosta. Tämän jälkeen kuumennetaan lankaa kohtalaisen voimakkaalla valaisemattomalla Bunsenliekillä tai erikoisen kuumalla sprilliellä. Liekin värjäytyminen siniseksi tai vihreäksi osoittaa halogeenien läsnäolon. On kuitenkin huomioon otettava, että eräät tyypelliset aineet myöskin antavat positiivisen tuloksen, johtuen tämä kuparisyanidin muodostumisesta. Fluori taas ei reagoi.

Koe voidaan myös suorittaa kaasuttamislaitetta käyttäen siten, että liekki ja kuparilankakierukka asetetaan laitteesta johtavan putken suun eteen.

*Alifaattisesti sidotun halogeenin osoittaminen.*

Tippa ainetta ja 0.5—1 ml metylalkoholista kaliliuosta keitetään. Tähän lisätään 10 %:ista typpihappoa ja halogeeni osoitetaan 5 %:isella hopeanitraattiliuoksella. Kaliliuos: 50 %:ista kaliumhydroksidi-vesiliuosta laimennetaan kymmenkertaisella määrällä metylialkoholia. — Fluori ei anna sakkua hopeanitraatilla, vaan on osoitettava etikkahappoon liukene-mattomana kalsiumfluoridina lisäämällä kalsiumkloridia neutraaliseen liuokseen.

*Typpi ja rikki:*

Hehkutetaan 2 tippaa ainetta hehkutusputkessa pienen kalium- tai natriummäärän kanssa. Koeputken alaosa murska-taan huhmaressa, lisätään 3 ml:aa vettä, hangataan ja suodate-taan. Toiseen osaan suodosta lisätään pisara juuri valmistettua ferrosulfaattiliuosta ja keitetään 2 min. sekä tehdään happa-maksi 10 %:isella suolahapolla: berliininsininen jos aine on sisältänyt tyyppiä. — Toiseen osaan lisätään 2 tippaa juuri valmistettua 10 %:ista nitroprussidnatriumliuosta: sulfidien vai-kutuksesta syntyy violetti väri. — Jos rikkiä on paljon, saa-daan se esille lyijyasetaatilla etikkahapoisesta liuoksesta (muodostuu ruskeaa tai mustaa lyijysulfidia). Vielä voidaan osoittaa halogeenit tekemällä osa suodosta typpihapolla happa-maksi ja lisäämällä siihen hopeanitraattia.

Typpi voidaan myös osoittaa siten, että suodattamisen jäl-keen vapautetaan 30 %:isella etikkahapolla sinihappo, joka osoitetaan kupariasetaatti-bentsidiiniasetaattipaperilla (sivu 7). Tarpeen vaatiessa lämmitetään sinihappoliuosta.

*Arseeni.* a) Organiset arseenipitoiset yhdistykset muodostavat kalkan kanssa kuumennettaessa hehkutusta kestäväää tertiäristä kalsiumarsenaattia (12).

Muodostunut arsenaatti pelkistyy vahvasti suolahapoiden tinakloruurin vaikutuksesta elementtaariseksi arseeniksi (Bet-tendorfin koe).

Suoritus: Muutamia ainehiukkasia pannaan suhteellisen leveään mikrokoeputkeen tai aineen ollessa liuoksessa haihdu-tetaan ensin pisara tutkittavaa liuosta siinä kuiviin. Tämän jälkeen lisätään putkeen veitsenkärjellinen juuri jauhettua sam-muttamatonta kalkkia, sekoitetaan, lämmitetään aluksi hitaasti ja pidetään sitten muutaman minuutin ajan punahehkussa. Usein on käytännöllistä imeyttää tutkittavaa uutetta hankaa-malla pieneen kalkkipalaseen ja hehkuttaa tätä mikrokoep-putkessa. Putken jäähtyttyä täydellisesti pannaan se tyh-jentämättä suurempaan tyhjään koeputkeen, putken sisältö liuotetaan varovaisesti lämmittämällä muutama tippaan väke-vää suolahappoa (täydellisen palamisen jälkeen ei putkeen

saa jäädä hiilihiukkasia vaan aineen tulee olla puhtaan val-koista) lisätään (samaa putkeen) 2 tippaa tinakloruuriliuosta (10 g stannokloridia liuotetaan 25 ml:aan väk. suolahappoa, suodatetaan) ja lämmitetään. Jos näytteessä on arseenia, muodostuu tällöin musta sakka tai ruskea samennus; jälkim-äinen voidaan saattaa paremmin näkyväksi ravistamalla seosta eetterin kanssa, jolloin veden ja eetterin rajapinnalle erottuu selvä tumma pinta. Vielä 0.05 mg:sta levisiittiä saa-daan täten arseeni esille.

On tärkeitä, etteivät liuokset pääse miedontumaan enemmän kuin mitä selostus edellyttää. Niinpä liuosta ei saa huuhtoa putkesta toiseen, vaan on loppuun asti käytettävä alkuperäistä mikroputkea. Vain sen varalta, että mikroputki särkyisi, pide-tään se suuremman putken sisässä.

Spesifisyys: Näissä olosuhteissa pelkistyvät vapaiksi metalleiksi vain jalometalli- ja elohopeasuolat, mutta ei anti-minonin yhdistykset. Arseeniosoituksen herkkyyttä pienentää värillisten suolojen kuten kromi-, koboltti- tai nikkeli-yhdistys-ten läsnäolo. Kuparisuolat taas muuttuvat stannokloridin vaikutuksesta värittömäksi kuprokloridiksi.

b) Gutzeitin menettely: Stannokloridiliuos: 33 g stannokloridia ynnä 10 ml väk. suolahappoa, laimennetaan 100 ml:ksi. — Stannattu suolahappo: 1 ml stannokloridiliuosta ja 100 ml suolahappoa (ominaispaino 1.16).

Stannattu suolahappo miedonnetaan vedellä (noin 1:5). 3 g arseenivapaata sinkkiä sekä noin 30 ml. mainitulla ta-valla laimennettua suolahappoa pannaan Erlenmeyer-kolviin. Kolvin suu suljetaan kumitulpalla, jossa on kaksiosainen lasi-putki (Gutzeit-putki, sivu 8), jonka osien väliin puristetaan 3 %:iseen sublimaattiliuokseen tai kyllästettyyn hopeanitraatti-liuokseen kostutettu paperi (tarkemmissa kokeissa paperi val-mistetaan siten, että se vuorotellen useampaan kertaan kaste-taan sublimaattiliuokseen ja kuivataan). Kun vedynkehitys on päässyt alkuunsa ja kun on todettu, että reagenssit eivät anna arseenireaktiota, pannaan tutkittavan aineen liuos Erlenmeyerkolviin. Arseenin vaikutuksesta paperi muuttuu ruskeaksi tai mustaksi. Tarkemmissa töissä koe suoritetaan noin 50 asteen lämmössä 30 minuutissa. Jos on vähänkin enem-män arseenia näytteessä, tummenee paperi jo jonkin minuut-tin kuluttua.

Gutzeitin koe on vielä herkempi kuin Bettendorffin koe, joten, jos viimeksimainittu antaa negatiivisen tuloksen, voi-daan saadun reaktioliuoksen tutkimusta jatkaa suorittamalla Gutzeitin koe.

Orgaanisesti sidottu arseeni (myös levisiitissä) ei reagoi, joten aine on hajoitettava ennen analyysiä. Tämä voi kiireel-lisissä tapauksissa tapahtua kuumentamalla sitä pienessä koe-

putkessa sammuttamattoman kalkin kanssa (12), tai Ewinsin mukaan (13): 0.1—0.2 g ainetta sekoitetaan 300 ml:n Kjeldahl-kolvissa 20 ml:aan väk. rikkihappoa ja lisätään 10 g kaliumsulfaattia sekä 0.2—0.3 g tärkkelystä. Kuumennetaan ensin 10—15 min. lievästi ja sitten 4 tuntia voimakkaasti kunnes aine on täydelleen hajonnut. Seos voidaan jäähtymisen jälkeen laimentaa ja neutraloida natriumhydroksidiliuoksella.

Silikageeliin tai aktiivihüileen imeytyneistä aineista saadaan arseeni varmimmiten esille käsittelemällä silikageeliä tai aktiivihüiltä suoraan Ewinsin mukaan.

c) Aineeseen pannaan 1 ml väk., arseenivapaata rikkihappoa ja tämän jälkeen lisätään punaista, savuavaa typpihappoa pienin erin. Näytettä lämmitetään varovasti. Räiskymisen estämiseksi keittämisen aikana pidetään liuoksessa 1.5 cm pituinen ja 1.5 mm paksu, yläpäästään umpeensulatettu putki. On tärkeätä että koko ajan lisätään niin paljon typpihappoa, ettei näyte tummene. Kun aine on täydellisesti palanut, keitetään sitä siksi kunnes kaikki typpioksidihöyryt ovat haihtuneet ja alkaa kehittyä valkoisia, raskaita rikkihappohöyryjä. Jäähdytetään, laimennetaan vedellä ja jäähdytetään jälleen. Kylmää liuosta neutraloidaan väk. ammoniakilla (pro analysi). Ylimääräinen ammoniakki poistetaan keittämällä (koetetaan höyryjä lakmuspaperilla).

1 ml:aan liuosta lisätään 4 ml molybdaattiliuosta (2 g natriummolybdaattia liuotetaan 30 ml:aan vettä, lisätään jäähdyttäen 6 ml väk. rikkihappoa ja miedonnetaan 100 ml:aan) ja 1 ml laimennettua stannokloridiliuosta (10 g stannokloridia liuotetaan 25 ml:aan väk. suolahappoa, tätä perusliuosta otetaan joka koetta varten 1 ml, joka miedonnetaan 250 ml:aan). Arseenin läsnäollessa värjäytyy liuos siniseksi.

Elementarianalyysin tulosten perusteella taistelukaasut voidaan jakaa seuraaviin ryhmiin (vert. Studinger (4)):

I: Pelkästään halogeenia: Kloori, fosgeeni, difosgeeni, monopaliitti, dipaliitti, klorasetofenoni, triklorasetofenoni, bromasetoni, brommetyyletylketoni, ksylyl- ja ksylylenbromidi, brometikkaesteri, bentsylkloridi ja -bromidi, diklor- ja dibromdimetyyletteri, oksalykloridi, fluormuurahaishapon metyyli- ja -etyyliesteri, formylfluoridi.

II: Halogeeni ja S: Sinappikaasu, fluorsulfonihapon metylesteri.

III: Halogeeni ja N: Klorpikriini, brombentsylyyanidi, triklorasetaldoksiimi, diklorformoksiimi, formylkloridoksiimi, tri (β-kloretyli) amiini, syanformylkloridoksiimi, klor- ja bromsyaani, fluornitraatti, fenylkarbylamindikloridi.

IV: Cl ja As: Dick, clark I, levisiitti.

V: As ja N: Clark II.

VI: As, Cl ja N: Adamsiitti.

VII: Pelkästään N: Sinihappo, disyaani, typen oksidit, pippurikaasu (14).

VIII: Fe, Pb, Ni: Rauta- ja nikkelikarboonyli, lyijytetraalkyyli.

IX: Muut aineet: Hiilimonoksidi, rikkivety, dietyltelluri.

## D. Erikolsreaktioiden suoritus:

### I. Klooripitoiset taisteluaineet.

*Kloori:* (Reagenssipaperit siv. 6). Aniliinihydrokloridi (15) värjäytyy kloorin vaikutuksesta viininpunaiseksi, väri muuttuu vähitellen siniseksi. Aniliinihydrokloridiliuos; 2 ml aniliinia liuotetaan 8 ml:aan väk. suolahappoa, laimennetaan 40 ml:lla vettä.

Klooriveden reaktiot: Jos johdetaan klooria veden läpi, syntyy kloorivettä, josta suolahappo on osoitettavissa typpihappoisesta liuoksesta hopeanitraatilla. Metallisella elohopealla saadaan kloorivedestä harmaa sakka (merkurokloridia, ero suolahaposta ja fosgeenista) (16).

*Fosgeeni:* Reagenssipaperit siv. 5. — a) Aniliinivesi (17): Kyllästetään vettä aniliinilla (3 g aniliinia liukenee 100 ml:aan vettä) ja kirkas liuos suodatetaan samennuksen poistamiseksi. Liuosta pannaan putkeen pari ml ja sen lävitse johdetaan 5 l tutkittavaa ilmasesta (nopeus 200 ml minuutissa). Fosgeenin reagoidessa aniliinin kanssa muodostuu difenylvirtsa-ainetta, joka erottuu valkoisena sakkana (sp 236°). Halogeenit on ennen määräystä poistettava asettamalla reagenssi-liuoksen eteen väkevöidyllä kaliumjodidiliuoksella impregnoitua vanua. Herkkyys: 45 mg/m<sup>3</sup>. Herkkyyttä voidaan lisätä käyttämällä difenylvirtsa-aineella kyllästettyä aniliinivettä. Spesifinen fosgeenille ja difosgeenille.

Etyyli- tai propyylialkoholiin liennut fosgeenikin muodostaa aniliinivedestä difenylvirtsa-ainetta. Tällöin reaktio suoritetaan siten, että alkoholiliuos laimennetaan noin viidenkertaisella määrällä vettä, jonka jälkeen suodatetaan mikäli on tarpeellista ja suodokseen lisätään sen oma tilavuus aniliinivettä.

b) Kaneelihappoinen fenylhydratsiini muodostaa fosgeenin kanssa difenylkarbatsidia, joka osoitetaan punaisenvioletti-sena kuparisuolana (18). Hapot kuten suolahappo ja rikkihappo antavat saman reaktion. Suoritus: 1.5 g kaneelihappoa ja 1.1 g fenylhydratsiiniä lämmitetään lyhyen ajan bentsoliliuoksessa. Jäähdyttäessä saostuu vähitellen kaneelihappoista fenylhydratsiiniä, joka eristetään suodattamalla ja saa kuivua ilmassa. Jyvänen tätä ainetta lisätään tippeen fosgeenipitoista liuosta. 5 minuutin kuluttua tiputetaan liuokseen tippa 1 %:ista kuparisulfaattiliuosta. Syntyy punaisenvioletti tai, jos fosgeenia on kovin vähän, ruusunpunainen väri. Reagenssia voidaan käyttää myös paperi- tai silikageelireaktioissa. Suodatinpaperia käytetään 1 %:isella kuparisulfaattiliuoksella ja kaneelihappoisien fenylhydratsiinien alkoholiliuoksella. Lisätään tippa fosgeenipitoista liuosta ja tippa vettä, jolloin paperiin muodostuu punaisenviolettiä täplä. — Silikageeliin imeytetään fosgeeni ilmasta, jonka jälkeen kostutetaan 1 %:isella kuparisulfaattiliuoksella ja kaneelihappoisien fenylhydratsiinien alkoholiliuoksella, jolloin muutaman sekunnin kuluttua esiintyy vähitellen voimistuva ruskehtavan punaisenvioletti väri. — Herkkyys: Fosgeeni voidaan osoittaa kloroformiliuoksessa vielä, jos sen väkevyyden on 0.002 %, toisin sanoen noin 0.0005 mg fosgeenia on vielä osoitettavissa.

*Difosgeeni* (perstoff, surpaliitti).

Difosgeeni ollen fosgeenin dimeriyhdistys lohkeaa kuumenttaessa 2 fosgeenimolekylyksi.

Tippa ekstraktia tiputetaan pienennettyjen savisirujen sekaan ja näitä kuumentetaan pienessä kvartsi- tai pyrex-putkessa. Fosgeeni osoitetaan sen poistuessa putkesta reagenssi-paperilla tai difenyl-virtsa-aineena (4).

*Monopaliitti*  $\text{Cl}_2\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . Hydrolyysi: Monopaliitti hajaantuu kun sitä tavallisessa lämpötilassa käsitellään vedellä tai miedonnetulla natronlipeällä, formaldehydiksi, hiilidioksidiksi ja suolahapoksi (natriumkloridiksi) (19). Formaldehydi osoitetaan seuraavasti:

a) Liuokseen lisätään muutamia tippoja liuosta, jossa 1 osa morfiinia on liuotettu 100 osaan väk. rikkihappoa. Formaldehydin läsnäollessa esiintyy violetti väri.

b) Näyteliuokseen lisätään puolet sen tilavuudesta tuoretta maitoa ja muutama pisara 3 %:ista ferrikloridiliuosta. Tämä seos kaadetaan varovaisesti koeputkeen, jossa on väkevöityä rikkihappoa. Kerrosten rajaan muodostuu violetinsininen vyöhyke, jos formaldehydiä on ollut liuoksessa, muuten vain ruskea väri.

*Dipaliitti*: Hajoaa hydrolysoitaessa hiilimonoksidiksi, hiilidioksidiksi ja suolahapoksi (19). Hiilimonoksidin muodostuminen on spesifinen dipaliitille, joten tämän kaasun osoittaminen hydrolyysituloksissa osoittaa dipaliitin läsnäolon. Hiilimonoksidi osoitetaan esim. palladiumkloruuriliuoksella Ligtenberg-putkessa (sivu 24).

*Klorasetofenoni*: a): Kun lisätään muutamia tippoja fenylihydratsiiniä 1—2 ml:aan klorasetofenonin alkoholiliuosta ja lämmitetään vesihautessa, saadaan oranssinkeltainen kidemassa sekä muuta keltaista saostumaa, sulamispiste  $137^\circ$ .

b) Pariin ml:aan natriumsulfidiliuosta lisätään 10 pisaraa klorasetofenonin alkoholiliuosta. Tällöin muodostuu oranssinvärinen sakka, joka liukenee ylimääräiseen alkoholiin (20).

Natriumsulfidi ei sovellu reagenssiksi silikageeliin imeytettyä klorasetofenonia varten, koska natriumsulfidi jo pelkän silikageelin vaikutuksesta värjäytyy vihreäksi.

c) Noin 0.1 g:aan näytettä lisätään koeputkessa 0.2 g kaliumbikromaattia liuotettuna 1 ml:aan rikkihappoa, miedonnettu 1 : 1. Kuumentetaan kiehuvaan, jäähdytetään, lisätään veitsenkärjellinen salpietaria sekä 1 ml yllämainittua rikkihappoa. Liuosta lämmitetään muutamia minuutteja (ei saa kiehua.) Jäähdytetään ja lisätään varovaisesti 15 ml:aan väk. ammoniakkaa, jonka jälkeen mahdollisesti muodostunut sakka suodatetaan pois. Klorasetofenonin läsnäollessa on liuos violetin vivahteisen viininpunainen. Jos lisätään natriumsulfidia, muuttuu väri voimakkaammaksi.

d) Klorasetofenoni pelkistää ammoniakkaalista hopeasuola-liuosta (21). Tätä valmistetaan siten, että 5 ml:aan 3 %:ista hopeanitraattiliuosta lisätään tippa laimeata natronliivettä ja vähin erin 10 %:ista ammoniakkiiliuosta kunnes ensin syntyvät

sakka juuri ja juuri liukenee. Jos ammoniakkaa on tullut lisätyksi liikaa, lisätään liuokseen hopeanitraattiliuosta kunnes sakkaa taas alkaa muodostua. Kun jyvänen klorasetofenonia lämmitetään noin  $70^\circ$ :seen tässä liuoksessa, saostuu tumma hopeasakka. Reaktio on tuskin niin herkkä, että sitä voisi käyttää, kuten Dijkstra (21) ehdottaa, silikageeliin imeytetyn klorasetofenonin osoittamiseen. — On otettava huomioon, että ammoniakkaallinen hopealiuos valossa vähitellen tummenee itsestään, joten reaktio tarkemmissa kokeissa on suoritettava pimeässä, sekä että aldehydit ja muurahaispölyt antavat saman reaktion.

Klorasetofenoni sublimoituu vakuuissa jo  $35^\circ$ :ssa. Sublimoituneet kiteet näyttävät mikroskoopissa väriltömiltä, suorakulmaisilta levyiltä.

*Triklorasetofenoni*. Neste. Alkoholisen kalilipeän vaikutuksesta hajoaa se lämmitettäessä nopeasti kloroformiksi ja bentsoehapoksi (sp.  $121^\circ$ ) (22). Soodaliuos aikaansaa myös bentsoehapon muodostumista. Alkoholinen kalilipeä: 50 %:ista kaliumhydroksidin vesiliuosta laimennetaan noin viisikertaisella määrällä alkoholia. Muutama pisara tutkittavaa ainetta lämmitetään vähintään kymmenkertaisella määrällä alkoholista kaliliuosta muutaman minuutin ajan. Tämän jälkeen se haihdutetaan pieneen tilavuuteen, tehdään happamaksi suolahapolla ja uutetaan eetterillä. Eetterijäännöksestä osoitetaan bentsoehappo (sp.  $121^\circ$ ) esim. seuraavasti (23): Aine nitraataan 0.1 g:lla kaliumnitraattia ja 1 ml:lla väk. rikkihappoa 30 min. ajan vesihautella lämmittämällä dinitrobentsoehapoksi. Lisätään 2 ml vettä, jäähdytetään ja lisätään 10 ml 15 %:ista ammoniakkaa ja 2 ml 2 %:ista hydroksylaminhydrokloridiliuosta. Lasi upotetaan kuumaan veteen. Tällöin muodostuu punaisenruskea väri, joka aiheutuu diaminobentsoehapon ammoniumsuolasta.

*Klorasetoni, bromasetoni, brommetyyletylketoni*:

a) Yhdistykset hajoavat helposti kalilipeän vaikutuksesta, jolloin muodostuu kaliumhalogenideja.

b) Noin 2 ml:aan taisteluaineen alkoholiliuosta lisätään yhtä paljon 0.6 %:ista nitroprussidnatriumliuosta ja sen jälkeen tipotain 0.5 n natronlipeätä. Esiintyy punainen väri, joka enemmän natronlipeätä lisättäessä muuttuu ruskeaksi. Jos näytteessä on brommetyyletylketonia värjäytyy liuos natronlipeätä lisättäessä oranssinkeltaiseksi tai vihreäksi.

c) Aineet pelkistyvät jäätikan ja sinkkijauheen vaikutuksesta asetoniiksi tai metyletylketoniksi, jotka ovat osoitettavissa esim. juuri valmistetulla nitroprussidnatriumliuoksella. Asetoni antaa emäksisessä liuoksessa jo pienen nitroprussidnatrium-määrän kanssa voimakkaan punaisen värin, joka etikkahappoa lisättäessä muuttuu violetiksi.

*Ksyyli- ja ksyylienbromidi*.

a) Kun 4 tippaa taisteluainetta ja 2 ml alkoholista kaliumhydroksidia keitetään, syntyy piparmintun haju. Liuoksessa oleva halogeeni voidaan osoittaa hopeanitraatilla ja rikkihiilellä.

b) Tippaa ekstraktia keitetään alkalisen kaliumpermanganaatin kanssa, jolloin muodostuu o-ftaalihappoa. Tehdään happamaksi miedolla rikkihapolla ja ftaalihappo otetaan eetteriin. Eetterijäännöstä kuumentetaan koeputkessa väkevän rikkihapon ja vähäisen resorsini-

määrän kanssa 250°:seen. Lisäämällä tähän ylimääräisesti 30 % natronlipeätä saadaan vihreästi fluorisoiva liuos (fluoresseiniä) (4).

**Brometikkaesteri.** Saippuoituu helposti emästen ja kuuman vedenkin vaikutuksesta niin, että syntyy glykolihappoa, bromivetyä ja etylalkoholia. Näyte keitetään 20 %:isella natronlipeällä ja saatu liuos tutkitaan:

a) 1 ml:aan liuosta lisätään 2 ml rikkihappoa (1 : 1) ja sen jälkeen pari kidejyvistä kodeiinia. Lämmitetään muutaman sekunnin ajan koeputkessa, jolloin esiintyy keltainen väri, joka muuttuu violetiksi (24).

b) Liuos jäädytetään, lisätään 1 ml jäätikkää ja kide guajakolia. Kun se tehdään happamaksi rikkihapolla (1 : 1) ja lämmitetään lievästi esiintyy violetti väri (24).

**Bentsylkloridia** ja lyijynitraattiliuosta kuumennetaan kolvissa pystyjäähdettäjä käyttäen. Tällöin syntyy bentsaldehydiä, joka tunnetaan hajusta.

**Diklordimetyleetteri** ja **dibromimetyleetteri.** Emäkset ja vesi hajoittavat helposti näitä aineita muodostaen formaldehydiä (osoittaminen sivu 14) ja halogeenivetyä (25).

**Oksalykloridi.** Hajaantuu laimennetun natronlipeän ja pelkän vedenkin vaikutuksesta kvantitatiivisesti hiilimonoksidiksi, hiilidioksidiksi ja suolahapoksi (26).

**Fluormuurahaihashapon metylesteri** ( $F \cdot CO_2 \cdot CH_3$ ), ja **fluormuurahaihashapon etylesteri.** Ärsyttävät voimakkaasti silmiä (27).

**Formylfluoridi** (28). Hajoaa huoneenlämmössä muutamassa tunnissa hiilimonoksidiksi ja fluorivedyksi.

## II. Kloori ja rikkihappoiset aineet.

**Sinappikaasu.** (Reagenssipaperit y. m. siv. 4). Koska tämä aine liukenee hyvin huonosti veteen, on vaikeata saada sen reaktioita vesiliuoksista, vaikkapa liuoksen pohjassa olisi sinappikaasupisaroihin. Yksinkertainen keino saada sinappikaasua liukemaan veteen enemmän on taisteluaineen liuottaminen alkoholiin ja alkoholisen liuoksen tiputtaminen reagenssineesteeseen. 1 %:inen alkoholinen sinappikaasuliuos aiheuttaa, jos sitä lisätään 2—5 tippaa 1—2 ml:aan reagenssia, noin 15—100 sekunnin kuluttua vaaleita samennuksia seuraavilla reagensseilla:

a) 0.1 %:inen kultaaklorivetyhappo ( $H AuCl_4$ ) (1), kultaakloridi ( $AuCl_3$ ) tai kultaakloridiksi (2)

b) 0.05 % palladiumkloruuriliuos (2).

c) Grignardin natriumjodidiliuos (29): 20 g kiteistä natriumjodidia liuotetaan 200 ml:aan tislattua vettä. Tähän lisätään 40 tippaa 7.5 %:ista kuparisulfaattiliuosta sekä 2 ml 35 % arabikumiliuosta. Sekoitettaessa liuos samenee ja siitä laskeutuu pohjaan kellertävä sakka. Tämä suodatetaan pois seuraavana päivänä. Reagenssi muuttaa sinappikaasun dijoddietylsulfidiksi, sp 62°. Herkkyys: Pienin määrä sinappikaasua, joka liuotettuna 3 ml:aan vettä vielä on osoitettavissa 3 ml:lla reagenssia, on 0.24 mg (30). — Levisiitti tekee Grignardin liuoksen väriltömäksi (jodin pelkistyminen); fenyylkar-

bylamindikloridi muodostaa samankaltaisen sakan kuin sinappikaasu.

d) Mayer-Valserin reagenssi (30): 1.35 g merkurikloridia (sublimaattia) sekä 5 g kaliumjodidia liuotetaan 70 ml:aan vettä. Herkkyys määritelty kuten kohdassa c: 2.6 mg.

e) Dragendorffin reagenssi: 8 g vismuttisubnitraattia (emäksistä vismuttinitraattia) liuotetaan 20 ml:aan 30 %:ista typpihappoa. Tämä liuos kaadetaan pienin erin väkevöityyn kaliumjodidiliukseen, joka sisältää 27 g kaliumjodidia. Kun seos on jäähtynyt laimennetaan se 100 ml:n tilavuuteen. Tämä antaa sinappikaasun alkoholiliuoksella punaisenruskean sakan. Herkkyys: 0.4 mg. Kohdissa d ja e mainitut reagenssit reagoivat myös alkaloidien ja lihan alkoholiliuutteenkin kanssa.

Kohdissa a—e mainittuja reagensseja voidaan myös käyttää kaasumaisen sinappikaasun osoittamiseen. Tällöin pannaan muutama tippa reagenssiliuosta Ligtenbergin V-putkeen (31) ja puhalletaan tai imetään sinappikaasupitoista ilmaa läpi. Esimerkiksi 0.1 %:inen natriumkultakloridiliuos antaa, jos siihen puhalletaan noin 500 ml sinappikaasulla 20°:ssa kyllästettyä ilmaa (noin 0.3 mg sinappikaasua) noin puolen tunnin seisottamisen jälkeen selvän samennuksen. Muut reagenssit ovat jossain määrin vähemmän herkkiä kaasumaisen sinappikaasun vaikutukselle, joten niitä käyttäen täytyy imeä enemmän, jokunen litra sinappikaasulla kyllästettyä ilmaa, läpi (31).

f) Kaikista herkin reagenssi kaasumaiselle sinappikaasulle näyttää olevan *bromfenolisinisellä* (32) värjätty tislattu vesi, joka muuttaa väriään violetista keltaiseksi jo johtamalla 50 ml:aa sinappikaasulla 20°:ssa kyllästettyä ilmaa Ligtenbergin V-putken läpi. Reaktio ei ole spesifinen: kaikki vahvat hapot (ei hiilihappo) muuttavat bromfenolisinisistä värin. Herkkä reagenssi on myös 0.003 %:inen, rikkihappopitoinen kaliumpermanganaattiliuos, joka reagoi jo 100 ml:lla saastutettua ilmaa. Kaliumpermanganaattireaktiokaan ei ole spesifinen, koska yleensä kaikki helposti hapettuvat aineet antavat saman reaktion.

Kaliumpermanganaatilla voidaan tutkia onko juomavedessä sinappikaasua tai muita permanganaattia kuluttavia myrkkyyjä. Tällöin määrätään veden permanganaattikulutus kvantitatiivisesti siten, että 100 ml:aan vettä lisätään 10 ml rikkihappoa (1 : 3), lämmitetään 50—60°:een ja titrataan 0.01n permanganaattiliuoksella, kunnes punainen väri säilyy vähintään 30 sekuntia. Tulosta arvioitaessa on otettava huomioon, että sinappikaasun hydrolyysitulokset (tiodiglykoli ja suolahappo) kuluttavat permanganaattia ja että myös vedellä kuten tunnettua on ennen kaikkea riippuvainen veden huumuspitoisuudesta. Seuraavia esimerkkejä voidaan esittää:

Veden laatu:	Permanganaattikulutus $\text{KMnO}_4$ mg/l
Hyvä lähde- tai pohjavesi .....	alle 4
Tavallinen juomavesi .....	4—12
Ravintoköyhät järvet .....	10—25
Ravintorikkaat » .....	25—60
Huumusrikkaat » .....	60—150
Vahvasti huumuspitoista suo- y. m. s. vettä .....	150—400

100 mg:aa permanganaattikulutusta vastaa korkeintaan 125 mg:aa sinappikaasua.

h) Sinappikaasulla kyllästetty ilma antaa jo noin 100 ml:asta selvästi vihreän värin kuparilangalla (kloorin osoittaminen).

i) Jos kaadetaan pari tippaa 1 %:ista sinappikaasun alkoholiliuosta noin 2 ml:aan tislattua vettä ja se lämmitetään kiehuvaaksi, saadaan tämän jälkeen hopeanitraatilla typpihapoisesta liuksesta selvä hopeakloridisakka (liukenee ammoniakkiin).

j) Kloralkali ja dikloramiini reagoivat voimakkaasti sinappikaasun kanssa. Kellolasille asetetaan veitsenkärjellinen kuivaa, hyvää klorikalkkia ja lisätään pisara sinappikaasua. Heti tai muutaman sekunnin kuluttua syntyy voimakas reaktio, ja kehittyy valkoisia höyryjä, jopa leimahtamistakin voi esiintyä (4). Dikloramiini reagoi kuten klorikalkki.

Kloramiini (sterisoli). Kun sinappikaasua rävistetaan kloramiinin vesilioksen kanssa muodostuu liittymistulos. Kloramiini T, p-toluensulfonkloramidinatriumi (sterisoli), muodostaa liittymistuloksen:

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{N} : \text{S} (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl})_2$ . — Valkoisia kiteitä, smp  $144.5^\circ$  (33).

Fluorsulfonihapon metyliesteri  $\text{F} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$ . Eteerisen hajuisen, syövyttää lasia, ei liukene veteen, mutta saippuoituu nopeasti muodostaen fluorivetyä ja rikkihappoa (34). Fluorivety on osoitettavissa kuten sivulla 10 on esitetty.

### III. Halogeeni ja typpipitoiset taistelukaasut.

*Klorpikriini.* (Reagenssipaperit siv. 7.)

a) Nitriitin muodostuminen (4, vert. 35).

Näyte liuotetaan koeputkessa 5 ml:aan etyylialkoholia ja liuokseen lisätään palanen 8 %:ista natriumamalgaamia tai natriummetallia. Koeputki asetetaan vesihauteseen, jonka lämpötila ei saa ylittää  $70^\circ$ . 5 min. kuluttua dekantoidaan liuos elohopeasta. Liuos tehdään happamaksi 2 ml:lilla jäätikkoa, jonka jälkeen lisätään 2 ml Ilosvayn reagenssia. Jos on paljon klorpikriinia, saadaan punainen väri jo kylmässä, jos sitä on

vähän vasta noin 10 min. lämmityksen jälkeen  $70^\circ$ :ssa. Reaktio on hyvin herkkä joten silikageeliinkin imeytetty klorpikriini saadaan tällä tavalla esille. Tällöin silikageeli ensin uutetaan etyyli- tai propyylialkoholilla. — Typpioksidihöyryt antavat saman reaktion.

Ilosvayn reagenssi: 0.5 g sulfaniilihappoa liuotetaan 150 ml:aan 2n etikkahappoa. 0.2 g:aa kiinteätä  $\alpha$ -naftylamiinia ja 20 ml vettä keitetään, suodatetaan ja miedonnetaan 150 ml:lilla 2n etikkahappoa. Molemmat liuokset sekoitetaan keskenään. Liuos muuttuu vähitellen punertavaksi, mutta voidaan saada värittömäksi ravistamalla sinkkijauheella ja suodattamalla.

Natriumamalgaami: Porsliinihumareen pannaan 100 g porsliinimaljassa lämmitettyä elohopeata. Elohopean pitää reaktion alussa olla noin  $40^\circ$ :n lämmössä. 8 g:sta natriumia leikataan pieniä kappaleita, jotka kuivataan suodatinpaperilla ja upotetaan elohopeaan survoimen avulla. Muutaman sekunnin kuluttua natriumi reagoi kiivaasti. Varottava silmiä! Niinpian kun ensimmäinen pala on reagoinut lisätään yhä uusia natriumpalasia antamatta elohopean jäähtyä. Kun koko natriummäärä on lisätty, kaadetaan amalgaami kuivalle lasilevyille, kupari- tai rautapellille, jossa se saa jäähtyä. Säilytetään kuivassa, suljetussa tölkissä.

b) Tippa klorpikriiniä kuumennetaan koeputkessa yhdessä parin dimetylaniliini-tipan kanssa. Aineet reagoivat voimakkaasti ja näytteen väri muuttuu vihreänsiniseksi. Kun liuos miedonnetaan vedellä, muuttuu väri ensin sinisenmustaksi, sitten, kun liuos miedonnetaan, violetiksi. Jos näyte on etyyli- tai propyylialkoholiliuoksessa, lisätään  $\frac{1}{2}$ —1 ml:aan liuosta pari pisaraa dimetylaniliinia. Alkoholi haihdutetaan tarkkaan pois ja lisätään vähän vettä. Liuos värjäytyy tällöin sinisenmustaksi.

c) Näytteeseen lisätään 2 ml alkoholista kalilipeätä sekä kide tymolia ja lämmitetään (36). Klorpikriiniin läsnäollessa syntyy keltainen väri. Väkevöityä rikkihappoa lisättäessä muodostuu valkoinen sakka, joka liukenee kun lisätään enemmän rikkihappoa. Liuoksen väri muuttuu tällöin punaisenvioletiksi. Käyttämällä resorsinia tymolin sijasta saadaan punainen väri.

d) 2 ml:aan väk. rikkihappoa lisätään hiukan difenylamiinia ja lämmitetään  $130^\circ$ :een. Kun lisätään klorpikriinin propyylialkoholiliuosta saadaan sininen väri. Liian kuuma rikkihappo muodostaa helposti ruskean värin. Jos sininen väri on heikko, jäähdytetään ja lisätään varovaisesti pieni pisara perhydrolia. Ravistuksen jälkeen saadaan jonkun ajan kuluttua sininen väri. Reaktio on varma vain jos muita nitroriymia sisältäviä aineita ei ole läsnä (37).

$\alpha$ -bromentsylysyaniidi: Aine ei hydrolysoidu veden vaikutuksesta. Sitä vastoin se hajaantuu alkoholisen kaliumhydroksidiliuoksen vaikutuksesta

jo huoneenlämmössä sekä sulattamalla sitä alkalilla, jonka jälkeen syaani- (sivu 23) ja bromi-ioni ovat osoitettavissa (38).

4 tippaa bromentsylysyaniidia liuotetaan pariin ml:aan väk. alkoholista kalia. Tällöin liuos värjäytyy siniseksi. Väri muuttuu kohta vihreäksi ja lopuksi ruskeaksi. Kun liuosta kuumennetaan koeputkessa voidaan ammoniakki osoittaa putken suussa lakmuspaperilla. Jäähdytettyyn liuokseen lisätään typpihappoa, jolloin saostuu kokkareinen, vahvasti keltainen sakka, joka lämmitettäessä liukenee kehittäen fenyylkaneeli-hapon hajua. Hopeanitraattia lisättäessä esiintyy voimakas keltainen sakka (ei hopeabromidia), joka keitettäessä kauan säilyttää värinsä.

**Triklorasetaldoxiimi.** Kaliumhydroksidiliuos hajottaa aineen räjähdysmäisesti syanidiksi, kloorivedyksi ja hiilidioksidiksi (4). Muodostunut syankaliumi osoitetaan Berliininsinisenä.

**Diklorformoksiimi ja formylkloridoksiimi** (4). Väk. suolahapon kanssa lämmitettäessä tapahtuu hydrolyyttinen hajaantuminen, jolloin muodostuu osaksi  $\text{CO}_2$  ja hydroksylamiinia, osaksi muurahaishappoa ja hydroksylamiinia. Hydroksylamiini osoitetaan emäksisessä liuoksessa Nesslerin reagenssilla. Nesslerin reagenssi: 10 g merkurojodidia liuotetaan 50 ml:aan 10 %:ista kaliumjodidiliuosta, tähän lisätään liuos, jossa on 20 g kaliumhydroksidia liuotettuna 50 ml:aan vettä. Reagenssi saostaa hydroksylamiinin liuoksesta harmaanmustaa sakkaa (elohopeata).

**Tri ( $\beta$ -kloretyl) amiini** ja sen **hydrokloridi** (39). Hajoaa muodostaen klorivetyä ja kirjallisuuden mukaan trietyylamiinia; luultavasti on myös trietyylolamiinia sekä sen hydrokloridia hydrolyysitulosten joukossa.

**Kloor- ja bromosyaani** reagoivat kaliumsulfidin kanssa muodostaen rodankaliumia, joka ferrikloridilla antaa punaisen värin.

**Fluorsyaani** syövyttää lasia vasta pitemmän ajan kuluttua.

**Fluormitraatti, typpitrioksisfluoridi,  $\text{FNO}_3$ .** Räjähättä helposti etenkin jos se joutuu kosketukseen orgaanisten liuottimien kanssa. Muodostaa veden kanssa happea, fluoroksidia ( $\text{F}_2\text{O}$ ), fluorivetyä ja typpihappoa (40).

**Fenyylkarbylamindikloridi  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NCl}_2$ ,** sipulin hajuihin. Muodostaa Grignardin reagenssin kanssa sakkaa (41). Ärsyttää silmiä ja nenää, käytetään sinappikaasun naamioimiseen.

#### IV. Cl- ja As-pitoiset aineet:

##### Primääriset arsiinit:

a) Muutama tippa petrolietteriin t. m. s. liuotettua ainetta pannaan suodatinpaperille ja annetaan kuivua. Kun paperi sytytetään palamaan kehittävät arsiinit valkoisia tai harmaita höyryjä, joilla on tyypillinen ärsyttävä vaikutus nenään ja nieluun (4).

b) 1 tai 2 tippaa näytettä ravistetaan veden kanssa. Liukenematon aines suodatetaan ja suodokseen pannaan 2—3 tippaa rikkivetyvettä (42). Arsiini aiheuttaa tällöin opalesenssia. Suurempien määrien ollessa kysymyksessä saostuu valkoinen sakka orgaanista arsinsulfidia. Levisiittisulfidi,  $(\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{AsS})$  liukenee, jos lisätään liian paljon rikkivetyvettä. Arsinsulfidit liukenevat eetteriin. Kun reaktioliuokseen lisätään vähän eetteriä ja ravistetaan, liukenee siis arsinsulfidi syntyneeseen eetterikerrokseen.

Arsinsulfidia saostuu myös kun esim. levisiittihöyryä johdetaan rikkivetyvettä sisältävän Ligtenberg-putken läpi.

**Sekundääriset arsiinit:** Pisara näytettä liuotetaan 1 ml:aan alkoholia. Lisätään saman verran rikkivedyllä kyllästettyä alkoholia. Jäävedessä jäähdyttäessä saadaan kiteinen diarsinsulfidi-sakka (42).

**Metyl- ja etylarsindikloridi:** Näyte ravistetaan koeputkessa veden kanssa. Kun lisätään heikosti typpihappoista merkuronitraattiliuosta, syntyy valkoinen sakka, joka heti tai muutaman sekunnin kuluttua muuttuu harmaaksi (43).

**Levisiitti:** Tunnetaan voimakkaasta ja tyypillisestä pelargonian- tai luteen hajustaan.

a) Näyte ravistetaan koeputkessa veden kanssa. Kun lisätään heikosti typpihappoista merkuronitraattiliuosta syntyy vaalea sakka, joka vähitellen, viimeistään 12 tunnin kuluessa, muuttuu harmaaksi (43).

b) Näyte liuotetaan korkeintaan 1 ml:aan petrolietteriä, ja liuokseen lisätään 5 ml 15 % natronlipeätä. Koeputki asetetaan kiehuvaan veteen, jolloin kehittyy asetyleeniä (44). Tämä on osoitettavissa kuparisulaliuoksella: Allamainitussa järjestyksessä liuotetaan veteen 3 g kiteistä kuparisulfaattia, 3 g ammoniumkloridia ja 5 g suolahappoista hydroksylamiinia, lisätään 6 ml 20 %:ista ammoniakkia ja miedonnetaan vedellä 100 ml:aan. Tähän liuokseen kastetaan suodatinpaperi. Ilmainsinpaperi asetetaan Gutzeit-putkeen (siv. 1—8), joka korkin avulla ilmatiiviisti yhdistetään koeputken suuhun. Asetyleeni muodostaa jonkun minuutin kuluttua paperille punaisenvioletin täplän.

c) Levisiitti hävittää jodiliuoksen ja Grignardin reagenssin värin.

d) Levisiitti I (klorvinylarsindikloridi), kp  $190^\circ$ , hävittää värin bromiliuoksesta muodostaen levymäisiä kiteitä smp  $122^\circ$  (44).

e) Levisiitti I hydrolysoituu vedessä muodostaen kiteistä jauhetta joka liukenee huonosti veteen, alkoholiin ja rikkihiiileen ja jonka sulamispiste on  $143^\circ$  (45).

f) Levisiitti II (diklorvinylarsinkloridi), kp  $230^\circ$ , muodostaa väk. typpihapon kanssa kiteistä ainetta jonka smp on  $98^\circ$  (33).

g) Levisiitti III, kp  $260^\circ$ , eroaa muista levisiiteistä siten, ettei se liukene alkoholiin.

#### V. As- ja N-pitoiset aineet.

**Clark II (difenyylarsinsyaanidi).** Syaaniiradikaali voidaan, kuten yleensäkin orgaanisissa syaaniyhdistyksissä, osoittaa sen jälkeen kun näytettä on sulatettu kaliumhydroksidin kanssa ja sulate liuotettu veteen, Berliinin sinisenä tai rodanireaktiolla:

Noin 10 mg:aa näytettä sekä noin 1 g alkalihydroksidia pro analysi (paraiten hiutaleita) sulatetaan nikkeliupokkaassa.

Sulate pidetään juoksevana parin minuutin ajan. Liian pitkä kuumentaminen on epäedullinen. Sen jäähdyyttä liuotetaan sulate noin 5 ml:aan vettä, neutraloidaan miedonnetulla typpihapolla ja suoritetaan rodanireaktio.

**Rodaanireaktio (12):** 10 ml neutraalista liuosta tehdään emäksiseksi lisäämällä 3 tippaa n natronlipeätä, jonka jälkeen lisätään 3 tippaa 10—15 %:ista ammoniumpolysulfidiliuosta. Keitetään 5 minuuttia, jolloin kaikki syanidi muuttuu rodanidiksi, ja lisätään senjälkeen ylimäärä 10 %:ista kadmiumnitraattiliuosta, minkä jälkeen suodatetaan. Täten ylimääräisestä rikistä vapautettu näyte jäähdyytetään ja tehdään happamaksi typpihapolla. Lisätään muutamia tippoja 15 %:ista ferrisulfaattiliuosta. Syntynyt punainen väri ilmaisee, että liuoksessa on ollut syaani-ioneja. Jos väri on kovin heikko, suoritetaan vertaukseksi sokeakoe. 0.1 mg syaani-onia litrassa on osoitettavissa.

Elohopeasyanidissa, joka on kovin vähän dissosioitunut, ei syaani-onia voida osoittaa ylläolevan reaktion mukaan. Lisäämällä ylimääräistä kaliumjodidiliuosta ja tekemällä se happamaksi vapautetaan syaanivetyä, joka sitten osoitetaan.

Ammoniumpolysulfidiliuos: 3 osaa väk. ammoniakkia kyllästetään rikkivedyllä, lisätään 2 osaa väk. ammoniakkia ja ravistetaan rikkikukan kanssa.

#### VI. As-N-Cl-pitoiset aineet.

*Adamsiitti*, fenarsatsinkloridi.

a) Aine liukenee väkevöityyn rikkihappoon värjäten tämän kirsikanpunaiseksi (12). Vedellä miedonnettaessa erkaantuu keltainen tai vihreänkeltainen sakka. Teknillinen adamsiitti sisältää aina difenylamiinia, jonka vaikutuksesta nitraattia sisältävä rikkihappo värjäytyy siniseksi tai vihreäksi, kun siihen liuotetaan adamsiittia. Jos on saatu adamsiitilla ja rikkihapolla punainen väri, muuttuu tämä vihreäksi tai siniseksi kun siihen lisätään hieman typpihappoa tai kun siihen johdetaan typen oksideja.

Rikkihapporeaktio voidaan myös suorittaa siten, että adamsiitin etyyli- tai propyylialkoholiseen liuokseen lisätään väkevöityä rikkihappoa, jolloin rajakerroksessa esiintyy punainen väri, joka typpihappoa lisättäessä muuttuu siniseksi tai vihreäksi.

b) Kun adamsiitista tehdään väkevä alkoholiliuos ja tämä miedonnetaan vedellä, saadaan oranssinvärinen sakka.

c) Adamsiitin alkoholiliuokseen lisätään väk. natronlipeätä ja keitetään Erlenmeyerkolvissa parisen minuuttia, jolloinka syntyy likaisen vihreä sakka. Sakka eristetään suodattamalla ja siihen lisätään jäätikkää. Saatu liuos on väriltään sinisen-vihreä ja antaa vedellä miedonnettaessa taas likaisenvihreän sakan.

Suodos tehdään happamaksi typpihapolla ja sen kloridipitoisuus todetaan lisäämällä hopeanitraattiliuosta.

Adamsiitti on helposti eristettävissä sublimoimalla. Se sublimoituu vakumissa 130—140°:ssa, tavallisessa paineessa 170—180°:ssa (vert. klorasetofenoni, siv. 1—15). Sublimoituneet adamsiittikiteet näyttävät mikroskoopissa keltaisilta, osittain rombisilta, osittain suorakulmaisilta.

#### VII. N-pitoiset aineet.

*Sinihappo*. (Reagenssipaperit siv. 7). Osoitettavissa berliininsinisen reaktiolla kuten typen osoittamisessa (sivu 10) tai rodanireaktiolla (sivu 22). Berliininsinisen määrästä voidaan syanidimäärä karkeasti arvioida, jos se suoritetaan seuraavasti: 10 ml:aan neutraloitua näyteliuosta lisätään 1 pisara juuri valmistettua kyllästettyä ferrosulfaattiliuosta ja 10 ml karbonaatti-bikarbonaattiliuosta (8 g kiteistä sodaa,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , ja 8 g natriumbikarbonaattia,  $\text{NaHCO}_3$ , liuotetaan 100 ml:aan vettä). Ravistetaan voimakkaasti ja annetaan näytteen seistä puoli tuntia. Tämän jälkeen se tehdään happamaksi rikkihapolla, siten että liuos tulee korkeintaan puolinormaaliseksi happoon nähden. Jos liuos sisältää vähintään 5 mg syaani-ioneja litraa kohti, saadaan heti sininen väri. Jos sininen väri esiintyy vasta 1 tai 1 1/2 tunnin jälkeen, on liuoksessa vain 2 mg:aa syaani-ioneja litraa kohti.

*Disyaani (CN)<sub>2</sub>*. Liukenee helposti veteen ja hajaantuu tällöin nopeasti. Kalilipeän kanssa disyaani reagoi muodostaen syankaliumia, joka voidaan osoittaa berliininsinisenä tai rodanireaktiolla.

*Typen oksidit*. (Reagenssipaperit siv. 6). Difenyylamiini-reaktio: 1 tai 2 g difenyylamiinia pannaan 50 ml:aan kiehuvaa vettä, jonka jälkeen lisätään 50 ml väk. rikkihappoa. Kaasupitoista ilmaa ravistetaan vedellä tai natronlipeällä, jonka jälkeen muutama pisara täten saatua liuosta pannaan reagenssi-seokseen. Typen oksidit antavat tällöin sinisen värin.

Difenyylamiini-rikkihappoa voidaan myös käyttää siten, että ohuita kipsilevyjä impregnoidaan reagenssilla, jonka jälkeen kipsi antaa värin suoraan kaasun kanssa.

*Pippurikaasu (14)*, seos, jossa pääaineena on n-heptoylvanillylamidia  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{OH}) \cdot \text{OCH}_3$ . Puhtaana kiinteä, käytännössä nestemäinen, haisee guajakolille, antaa todennäköisesti guajakolin ja vanilliinin reaktiot. Haihduttaessa syntyy noin 250°:ssa valkoisia, ärsyttäviä höyryjä. Käytettäneen adamsiittiin ja klorasetofenoniin sekoitettuna.

#### VIII. Fe, Ni, Pb-pitoiset aineet.

*Rautakarbonyyli*. Pisara rautakarbonyyliä liuotetaan pieneen määrään metanolia. Lisätään vähän perhydrolia (30 % vetysuperoksidiliuosta) ja 10 %:ista ammoniakkia. Saatu rautahydroksidi liuotetaan laimeaan suolahappoon, jonka jälkeen rauta osoitetaan lisäämällä 2 ml kaliumrodanidiliuosta (4).

*Lyijytetraetyyli.* Tippa tutkittavaa ainetta ja 1 ml savuavaa typpihappoa (ominaispaino 1.52) sekoitetaan ja lämmitetään varovaisesti koeputkessa. Kun sitä on keitetty 5 minuuttia, haihdutetaan typpihappo pois. Jäännös liuotetaan 2 ml:aan vettä. 1 ml:aan liuosta lisätään 2 tippaa 10 %:ista jodkaliumliuosta: saostuu keltaista lyijyjodidia. 0.5 ml:aan liuosta lisätään 2 pisaraa väkevöityä rikkihappoa ja jäädytetään: saostuu valkoista lyijysulfaattia. — 0.5 ml:aan liuosta kaadetaan 1 ml rikkivetyvettä: tumma lyijysulfidisaakka (4).

#### IX. Muut aineet.

*Hiilimonoksidi.* (Reagenssipaperit siv. 7).

Johtamalla hiilimonoksidipitoista ilmaa Ligtenbergin V-putkessa 0.2 %:isen palladiumkloruuriliuoksen läpi saadaan tumma samennus. (47) Tämä osoittamiskeino on paljon herkempi kuin palladiumkloruuripaperin käyttö. Ilmassa oleva hiilimonoksidi voidaan (46) osoittaa myös seuraavasti: 100 ml:aa sisältävä, vedellä täytetty pullo tyhjenetään tutkittavassa paikassa, pulloon lisätään heti sen jälkeen 1 ml:aa 0.07 %:illa palladiumkloruuriliuosta, jonka jälkeen pullo suljetaan nopeasti. Pulloa käännetään niin, että sen sisäpinta kastuu ja saa sitten seistä kaula alaspäin. Jos ilmassa on hiilimonoksidia 0.1—0.05 % ruskettuu aluksi vaaleankeltainen palladiumkloruuriliuos jo 5 minuutissa ja on 10—15 minuutin kuluttua ruskehtavan musta. 0.02 % hiilimonoksidia ilmassa aiheuttaa tummenemista noin tunnin jälkeen. Reaktio saadaan vielä herkemäksi käyttämällä suolahappoista ammoniummolybdaattiliuosta, joka valmistetaan seuraavasti: 5 g hienoksi jauhettua ammoniummolybdaattia ravistetaan pitemmän ajan 100 ml:lla vettä, jonka jälkeen suodatetaan. Suodokseen lisätään puolet sen tilavuudesta n HCl. On aina käytettävä äskettäin valmistettua liuosta. Tätä liuosta lisätään seuraavana päivänä 5 ml yllämainittuun, palladiumkloruuriliuosta sisältävään näytepulloon. Jos hiilimonoksidia on 0.01 % värjäytyy liuos noin neljännestantun kuluttua kauniin siniseksi. Vielä 0.005 % hiilimonoksidiväkevyys aiheuttaa 1—2 tunnissa vihreänsinisen värin.

*Jodpentoksidi:* Jodia keitetään typpihapon kanssa, jolloin syntyy jodihappoa. Liuos haihdutetaan kuiviin ja jäljelle jäänyt jodihappo muutetaan jodpentoksidiksi kuumentamalla sitä 170°:ssa. Jodpentoksidi liuotetaan väkevään rikkihappoon. Tällä impregnoidaan savipalasia, jotka ennen käyttöä on kostutettava väkevällä rikkihapolla. Hiilimonoksidin vaikutuksesta väri muuttuu violetin ruskeaksi (6).

*Tillen reagenssi* (48): 1.7 g hopeanitraattia liuotetaan 36 ml:aan 10 %:ista ammoniakkaa, tähän lisätään 200 ml 8 %:ista natriumhydroksidiliuosta ja lopuksi vettä niin paljon, että liuoksen tilavuus on 1 l. Reagenssi on väritön, kirkas

liuos. Hiilimonoksidin vaikutuksesta se muuttuu punaisen ruskeaksi. Herkkyys 0.005 % hiilimonoksidia ilmassa.

#### Fysikaalisten vakioitten määrääminen.

Ennenkuin fysikaalisia vakioita: sulamis- ja kiehumispistettä ja ominaispainoa määrätään on aineen oltava puhtas. Tämä aikaansaadaan fraktiotislauksella, kiteyttämällä, sublimoimalla j. n. e.

Mikrofraktiotislaus voidaan kätevästi suorittaa tarkoitusta varten kehitetyllä kojeella (49).

Mikrosublimoiminen tavallisessa paineessa suoritetaan esim. siten, että näyte asetetaan koeputkeen, jonka läpimitta on noin 2 cm, ja jonka suu peitetään peitelasilla. Koeputki kuumentetaan glyseriinihauteessa, jossa olevan lämpömittarin avulla härmistymisen lämpötila on määrättävissä. Peitelasille saatu sublimaatti tutkitaan mikroskoopissa.

*Sulamis piste* määrätään tavalliseen tapaan kapillaariputkessa. Sekoitussulamis pisteperiaatteen avulla voidaan usein todistaa mistä aineestä on kysymys jo aivan pienillä ainemäärillä.

*Kiehumispiste* (50). Lasiputkesta vedetään 7—10 cm mittaisia kapillaariputkia,  $\varnothing$  0.6—1.2 mm, seinämän vahvuus n. 0.1 mm. Putket ovat avonaisia molemmista päistään ja toinen pää on vedetty hyvin ohueksi 2 cm:n mittaiseksi kärjeksi. Kun tämä kastetaan tippaan tutkittavaa nestettä, nousee neste hitaasti kapillaariin. Kokeeseen tarvittavan ainemäärän, esim. 1 mm<sup>3</sup>, täytyy täyttää ainakin putken kapea osa. Putken ohut pää sulatetaan tämän jälkeen umpeen, jolloin kärkeen muodostuu pieni kaasukuplanen.

Täten valmistettu kiehumiskapillaariputki kiinnitetään lämpömittarin kylkeen tai lämpömittariin kiinnitettyyn objektillevyyn joka pannaan hauteeseen siten, että putki on ainakin 5 cm:n syvyydellä nesteessä. Aluksi voidaan lämmittää nopeasti, mutta heti kun kaasukupla alkaa voimakkaasti suureta ja tippa rauhattomasti liikkua, lämmitetään hitaasti ja hämmennetään ahkeraan. Tippa nousee, lopulta se kohoaa haudenesteen pinnan tasolle. Tällöin on saavutettu tutkittavan nesteen kiehumispiste.

Usein voidaan nesteen antaa määräyksen jälkeen jäähtyä ja pisaran samalla laskeutua sekä määrätä uudelleen samalla putkella kiehumispiste nestettä jälleen kuumentamalla.

*Ominaispaino* voidaan määrätä hyvin pienistäkin ainemääristä siten, että valmistetaan sarja rikkihappo- tai klorkalsiumliuoksia, joilla on eri ominaispainot. Tippa näytettä lisätään eri liuoksiin ja todetaan painuuko aine pohjaan vai kelluuko se pinnalla. Edellytyksenä on, ettei aine reagoi liuosten kanssa eikä liukene niihin.

## Taistelukaasujen aakkosellinen luettelo.

Nimi	Kaava	Sp	Kp	Ominaispaino	Tärkein fysiolog. vaikutus	Reaktiot sivuilla
Adamsiitti, fenarsatsinkloridi	$\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As} \cdot \text{Cl}$	+ 194°	+ 410°	1.6	Hengitysteitä ärsyttävä	8, 9, 22
Bentsylbromidi	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	— 4°	+ 199°	1.43	Silmia ärsyttävä	
Bentsylkloridi	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	— 39°	+ 179°	1.113	" "	16
Bromasetoni	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	— 54°	+ 136°	1.63	" "	15
Brombentsylsyanidi	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CN}$	+ 25°	+ 242°	1.5	" "	19
Brometikkaesteri	$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$		+ 168°	1.53	" "	16
Brommetyletylketoni	$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$		+ 145°	1.43	" "	15
Bromsyaani	$\text{Br} \cdot \text{CN}$	+ 52°	+ 61°	1.92	Yleismyrk., silmiä ärsytt.	20
Clark I, difenylarsinkloridi	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{AsCl}$	+ 41°	+ 333°	1.3	Hengitysteitä ärsyttävä	9, 21
Clark II, difenylarsinsyanidi	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{AsCN}$	+ 31°	+ 377°	1.4	" "	21
Dibromdimetyleetteri, bibi (ransk.)	$\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{Br})_2$	— 34°	+ 154°	2.2	Tukehdutt., vaikutus tasapainoelimiin »labyrinttikaasu»	16
Dick, etylarsindikloridi	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$	— 65°	+ 156°	1.7	Tukehd., rakkuloita muodostava	21
Dietylluuri	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$		+ 137°			
Difosgeeni, perklormuurahaishapon metylesteri, perstoff, surpaliitti	$\text{Cl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CCl}_3$	— 57°	+ 127°	1.7	Tukehdutt.	8, 14
Diklorimetyleetteri, cici (ransk.)	$\text{O}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$		+ 105°	1.3	" , vaikutus tasapainoelimiin, »labyrinttikaasu»	16
Diklorformoksiimi	$\text{Cl}_2\text{C} : \text{NOH}$	+ 40°	+ 129°		Silmia ärsytt., pian rakkuloita muodost. (»nokkosvaikutus»)	20
Dipaliitti, klormuurahaishapon diklormetylesteri	$\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{CHCl}_2$		+ 110°	1.56	Tukehdutt.	14
Disyaani	$(\text{CN})_2$				Yleismyrk.	23
Fenylkarbylamindikloridi, K-stoff	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{CCl}_2$		+ 208°	1.3	Ärsyttävä.	17, 20

Fluormuurahaishapon etylesteri	$\text{F} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$		+ 57°	1.11	Silmia ärsyttävä.	16
Fluormuurahaishapon metylesteri	$\text{F} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$		+ 40°	1.06	Silmia ärsyttävä.	16
Fluornitraatti, tyypitrioksifluoridi	$\text{NO}_2 \cdot \text{OF}$		— 42°		Yskittävä, tukehdutt.	20
Fluorsulfonihapon metylesteri	$\text{F} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{CH}_3$				Silmia ärsyttävä, tukehdutt.(?)	18
Fluorsyaani	$\text{F} \cdot \text{CN}$		— 72°		Silmia ärsyttävä, yleismyrkyllinen.	20
Formylfluoridi	$\text{HCO} \cdot \text{F}$		— 26°		Yleismyrk., tukehdutt.	16
Formylkloridoksiimi, monoklorformoksiimi	$\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$				Silmia ärsytt., rakkul. muod.	20
Fosgeeni, hiilioksidikloridi	$\text{COCl}_2$	— 118°	+ 8°		Tukehdutt.	5, 13
Hiilimonoksidi, häkä	$\text{CO}$		— 195°	1.4	Yleismyrkyllinen.	24
Kloori, bertholiitti (ransk.)	$\text{Cl}_2$	— 102°	— 33.5°	1.3	Tukehdutt.	6, 9, 13
Klorasetofenoni	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	+ 58°	+ 246°		Silmia ärsytt.	14
Klorpikriini, klop (saks.), akviniitti (ransk.)	$\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$	— 69°	+ 112°	1.66	" " tukehdutt.	7, 9, 18
Klorsyaani, manguiniitti (ransk.)	$\text{Cl} \cdot \text{CN}$	— 6°	+ 12.5°	1.19	Silmia ärsytt., yleismyrkyll.	20
Ksyylylbromidi	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$		210—220°	1.4	Silmia ärsytt.	15
Lyijytetraetyyli, tetraetyyliylilyijy	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$		+ 200°	1.66	Yleismyrkyllinen	24
Levisiitti I, klorvinylarsindikloridi	$\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{AsCl}_2$	— 18°	+ 190°	1.70	Rakkuloita muod.	20
» II, diklorvinylarsinkloridi	$(\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{AsCl}$		+ 230°	1.57	" "	21
» III, triklortrivinylarsin	$(\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH})_3 \text{As}$	+ 21°	+ 260°		" "	21
Monopaliitti, klormuurahaishapon monoklormetylesteri	$\text{Cl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$		+ 107°	1.465	Tukehduttava.	14
Nikkelikarbonyyli	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	— 25°	+ 45°	1.32	Yleismyrkyll.	16
Oksalykloridi	$(\text{CO}_2\text{Cl})_2$	— 12°	+ 64°		Tukehdutt., yleismyrk.	16
Pippurikaasu, n-heptoylvanillylamidi	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{OH})\text{OCH}_3$				Silmia ärsytt.	23
Rautakarbonyyli	$\text{Fe}(\text{CO})_5$			1.46	Yleismyrkyll.	23
Rikkivety	$\text{H}_2\text{S}$	— 12°	+ 103°			7
Sinappikaasu, lost (saks.) yperiitti (ransk.), ipriitti (venäl.), diklor-dietylsulfidi	$(\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}$	+ 14°	+ 217°	1.26	Rakkuloit. muod.	4, 8, 16-18
Sinihappo, syaanivety	$\text{HCN}$		+ 26°		Yleismyrkyll.	7, 23
Syanformylkloridoksiimi	$\text{HON} : \text{C}(\text{CN})\text{Cl}$	+ 55°			Syövyttävä (nokkosvaikutus)	
Triklorasetofenoni	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3$		+ 145° (25 mm)		Silmia ärsytt.	15
Triklorasetaldoksiimi	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$	+ 56°	+ 85° (20 mm)		Syövyttävä (nokkosvaik.)	20
Tri (β-kloretyl)-amiini	$(\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}$		+ 14° (15 mm)		Syövyttävä	20

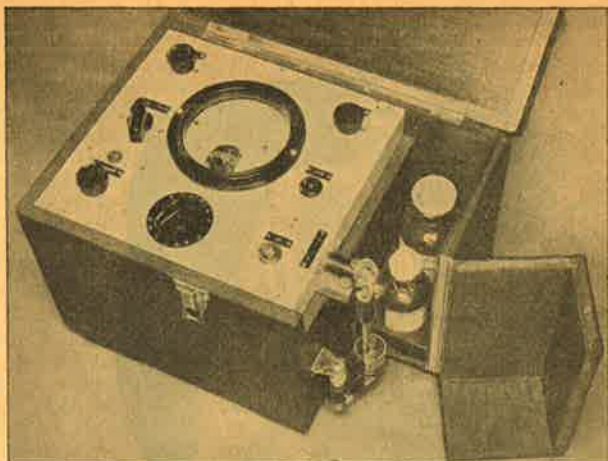
Kirjallisuutta:

1) *Ligtenberg*, Chem. Weekbl. 1937, 321, referoitu Ztschr. Unters. d. Lebensmittel 75, 242 (1938). — 2) *Obermiller*, Ztschr. angew. Ch. 49, 162 (1936). 3) *Suchier*, Ztschr. anal. Ch. 79, 183 (1929). 4) *Studinger*, Mitteilungen aus d. Geb. d. Lebensmitt. Unters. u. Hyg. 27, 8 (1936). 5) *Raiippalinnä*, Suomen Kemistilehti A, 11, 140 (1938). 6) *Thoman*, Protar 3, 82 (1937). 7) *Deckert*, Zeitschr. Hyg. Infekt. Krankh. 109, 485 (1929). — 8) *Brunck*, Ztschr. angew. Ch. 25, 2479 (1912). — 9) *v. Itallie ja Bijlsma*, Toxikologie 1928, 123. — 10) *Pertusi ja Gastaldi*, Chem. Ztg 37, 609 (1913); *Sievert ja Hermsdorf*, Zeitschr. angew. Ch. 34, 3—5 (1921). — 11) *Guignard*, Compt. rend. 142, 552 (1906). — 12) *G. Ljunggren*, Elementa 22, Stockholm. — 13) *Ewins*, Journ. Chem. Soc. London 109, 1355 (1916). — 14) *Korur*, Gasschutz 7, 45 (1937) ref. Ztschr. Unters. Lebensmitt. 74, 79 (1937). — 15) *Ganassini*, Boll. Chim. Farm. 43, 153. — 16) *Sartori*, Chemie der Kampfstoffe, 2. painos, Braunschweig 1940, 47. — 17) *Kling ja Schmutz*, Compt. rend. 168, 773 (1919); *Olsen*, Ind. Engin. Chem. Analytic. Ed. 3, 189 (1931). — 18) *Anger ja Wang*, Mikrochem. Acta 3, 24 (1938). — 19) *Hentschel*, Journ. prakt. Ch. (2) 36, 99 ja 305 (1887). — 20) *Chrzaszewska ja Chwalinski*, Roczniki Chem. 7, 67 (1927). — 21) *Dijkstra*, Chem. Weekbl. 1937, 351, ref. Ztschr. Unters. Lebensmitt. 75, 242 (1938). — 22) *Gautier*, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 14, 396. — 23) *Grossfeld*, Ztschr. Unters. Nahr. Genussmitt. 30, 271 (1915). — 24) *Denigés*, Bull. Soc. Chim. France [4] 5, 647 (1909). — 25) *Sonay*, Bull. Acad. Royal Belg. (3) 26, 629 (1894); Ber. deutsch. Chem. Ges., Ref. 27, 336 (1894); *Litterscheid*, Lieb. Ann. 316, 177 (1901) — 26) *Staudinger*, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 3563 (1908). — 27) *Goswami ja Sarkar*, Journ. Ind. Chem. Soc. 10, 537 (1933). — 28) *Nesmejanow ja Kahn*, Ber. deutsch. Chem. Ges. 67, 370 (1934). — 29) *Grignard, Rivat ja Scatchard*, Ann. de Chim. et de Phys. (9) 15, 5 (1921). — 30) *Hökl ja Karhanek*, Chem. Obzor 12, 134 (1937); referoitu Ztschr. Unters. Lebensmitt. 76, 552 (1938). — 31) *Ligtenberg*, Pharmazeut. Weekbl. 1937, 185; ref. Ztschr. Unters. Lebensmitt. 74, 340 (1937). — 32) *Kling ja Rouilly*, Compt. rend. 201, 1375 (1938). — 33) *Mann ja Pope*, Journ. Chem. Soc. London 121, 1054 (1922). — 34) *Meyer ja Schramm*, Ztschr. anorg. Ch. 206, 27 (1932). — 35) *Bassett*, Lieb. Ann. 132, 54 (1864); *Röse*, Lieb. Ann. 205, 249 (1880). — 36) *Guillemard ja Labat*, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1919 — 37) *Secareano*, Bull. Soc. Chim. France [4] 41, 630 (1927). — 38) *Sartori*, Chemie d. Kampfstoffe, Braunschweig 1940, 210. — 39) *Mason ja Gasch*, Journ. Americ. Chem. Soc. 60, 2816 (1938); *Magne y. m.* Bull. Soc. Chim. biol. 19, 1082 ja 1092 (1937). — 40) *Cady*, Journ. Am. Chem. Soc. 56, 2635 (1934). — 41) *Sartori*, loc. cit. 214. — 42) *Nametkin ja Nekrassow*, Ztschr. anal. Ch. 77, 285 (1929). — 43) *Sartori*, loc. cit. 343. — 44) *Green ja Price*, Journ. Chem. Soc. London 119, 451 (1921). — 45) *Lewis ja Perkins*, Journ. Ind. Engin. Chem. 15, 290 (1923). — 46) *Winkler*, Ztschr. anal. Ch. 102, 101 (1935). — 47) *Potain ja Drouin*, Compt. rend. 126, 938 (1898). — 48) *Berthelot*, Compt. rend. 112, 597 (1891). — 49) *Weygand*, Organisch-chemische Experimentierkunst 1938, s. 112. — 50) *Emich*, Monatsh. 38, 219 (1917).



Den moderna kemiens senaste rön på läkemedelstillverkningens område tillämpas vid framställningen av Medicas mediciner. Därför äro de kända för sin höga kvalitet!

oy *Medica* AB



LABORATORIEUTENSILIER  
OCH  
KEMIKALIER

erhållas alltjämt från

**HAVULINNA Oy**

Helsingfors Berggatan 16 A Tel. 61456 (växel)