

<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:

Berättelse över Finska Kemist-samfundets verksamhet år 1944, s. 1. — Finska Kemistsamfundets protokoll, s. 3. — Kemiska Sällskapet i Åbo protokoll, s. 4. — Byrådirektör G. Rengmans stipendier för doktorsarbeten i Kemi utdelade, s. 8. — Faksimilkopior av Berzelius-brev donerade till Kemistsamfundet, s. 9. — *G. Ljunggren*: Några adsorptions- och katalysfenomen vid porösa kroppar, s. 12. — *W. Wahl*: Atomkemins tillämpning på analytisk-kemiska, biologiska och fysiologiska problem, s. 27. — *L. H. Borgström*: Järnmalmers sintring vid reduktion med kol, s. 39. — *A. E. Sandelin*: Adsorptionen i fettemulsioner, s. 53. — *H. Hausen*: Iivaara nefelinbergart (Kuusamo) en ny råämnesbas för industrin?, s. 68.

## SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran v. 1944 toimintakertomus, s. 1. — Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 3. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 4. — Toimistopäällikkö G. Rengmanin stipendit tohtoritöitä varten kemiassa jaettu, s. 8. — Faksimilejäljennöksiä Berzelius-kirjoista lahjoitettu Kemistiseuralle, s. 9. — *G. Ljunggren*: Muutamia adsorptio- ja katalyyysi-ilmiöitä huokoisissa aineissa, s. 12. — *W. Wahl*: Atomikemian soveltaminen analyyttis-kemiallisiin, biologisiin ja fysiologisiin kysymyksiin, s. 27. — *L. H. Borgström*: Rautamalmien sintraus hiilellä pelkistettäessä, s. 39. — *A. E. Sandelin*: Adsorptio rasvaemulsioissa, s. 53. — *H. Hausen*: Iivaara nefeliinivuurilaji (Kuusamo) uusi raaka-ainelähde teollisuudelle?, s. 68.



## LABORATORIESTOLAR

Metallfot, träsits, reglerbar höjd.

Bekväma • Hållbara • Stilrena

Leverans omgående från lager

**OSLBERG & Co.**

HELSINGFORS — FABIANSGATAN 14 — TEL. växel 20 618

## FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN

## SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA

LIV årg.

1945 N:o 1—2

LIV vuosik.

### INNEHÅLL:

Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet år 1944, s. 1. — Finska Kemistsamfundets protokoll, s. 3. — Kemiska Sällskapet i Åbo protokoll, s. 4. — Byrådirektör G. Rengmans stipendier för doktorsarbeten i kemi utdelade, s. 8. — Faksimilkopior av Berzelius-brev donerade till Kemistsamfundet, s. 9. — *G. Ljunggren*: Några adsorptions- och katalysfenomen vid porösa kroppar, s. 12. — *W. Wahl*: Atomkemins tillämpning på analytisk-kemiska, biologiska och fysiologiska problem, s. 27. — *L. H. Borgström*: Järnmalmers sintring vid reduktion med kol, s. 39. — *A. E. Sandelin*: Adsorptionen i fettemulsioner, s. 53. — *H. Hansen*: Iivaara nefelinbergart (Kuusamo) en ny råämnesbas för industrin ?, s. 68.

### SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran v. 1944 toimintakertomus, s. 1. — Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 3. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 4. — Toimistopäällikkö G. Rengmanin stipendit tohtoritöitä varten kemiassa jaettu, s. 8. — Faksimilejä Berzelius-kirjeistä lahjoitettu Kemistiseuralle, s. 9. — *G. Ljunggren*: Muutamia adsorptio- ja katalyyssi-ilmiöitä huokoisissa aineissa, s. 12. — *W. Wahl*: Atomikemian soveltaminen analyttis-kemiallisiin, bioloogisiin ja fysiologisiin kysymyksiin, s. 27. — *L. H. Borgström*: Rautamalmien sintraus hiilellä pelkistetäessä, s. 39. — *A. E. Sandelin*: Adsorptio rasvaemulsioissa, s. 53. — *H. Hansen*: Iivaara nefeliinivuorilaji (Kuusamo) uusi raaka-ainelähde teollisuudelle ?, s. 68.

## Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura

### Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet år 1944.

*Avgiven vid mötet den 14 februari 1945.*

Verksamheten under första halvåret 1944 påverkades av krigsförhållandena så att endast ett möte, den 22 mars, kunde hållas. Någon värexkursion anordnades heller icke. På hösten ha mötena hållits under de i stadgarna stipulerade månaderna, nämligen den 11 oktober, den 15 november samt årsmötet den 11 december. Samtliga möten ha hållits i Ständerhuset i Helsingfors. Styrelsen har sammanträtt till 6 möten.

Programmen vid mötena ha upptagit följande 7 föredrag och meddelanden:

*H. Aspelund*: Om framställning av bärnstenssyreanhydrid.

*K. Buch:* Ditizonmetoden för mikrobestämning av zink och koppar.

*T. Enkvist:* Ett säreget fall av autokatalys vid katalytisk spjälkning av kolmonoxid ur formamid.

» Snabbmetoder för bestämning av fett- och hartssyror i rå tallolja.

» De oxiderade beståndsdelarna i rå tallolja och deras förhållande till viskositeten.

*A. Ringbom:* Om snabbanalyser av malmer.

*A. E. Sandelin:* Adsorptionen i fettemulsioner.

Vid mötena voro i medeltal 21 medlemmar närvarande mot 33 medlemmar föregående år och 25 i medeltal under de sex närmast föregående åren. Laudaturstuderande i kemi vid Helsingfors Universitet samt kemisk-tekniska studerande vid Tekniska Högskolan ha inbjudits till samfundets möten.

År 1941 hade samfundet verkat ett halvsekel och beslöts då att en festskrift i form av ett dubbelnummer av samfundets Meddelanden skulle utges. På grund av krigsförhållandena kunde detta först under verksamhetsåret förverkligas, då Meddelandena nr:ris 3—4, 1943 utgavs i form av en ca 280 sid. diger festpublikation innehållande 15 uppsatser. Den första av dessa utgör en 50 sidor omfattande historik över samfundet författad av adjunkten, fil.dr Terje Enkvist och i den följande artikeln redogör samfundets avlidne hedersledamot, prof. L. W. Öholm på 58 sidor för kemiska laboratoriet vid Helsingfors Universitet och dess verksamhet under de senaste 50 åren. Under året har dessutom nr:ris 1—2 1944 av Meddelandena utkommit och utgöra totala sidosantalet av under 1944 utkomna nr av Meddelandena 324.

Tidskriftsutbytet har i princip skett efter samma linjer som tidigare, men de av krigsförhållandena förorsakade avbrotten i postförbindelserna ha givetvis starkt beskurit denna verksamhet.

På årsmötet utdelades prisen ur bergsrådet Alfthans fond för premiering av uppsatser i kemi varvid priset för 1943 tilldelades prof. *L. H. Borgström* för uppsatsen: »Om sammansättningen hos den vid upphettning av järnmalm med kol bildade gasen» samt priset för 1944 samfundets hedersmedlem, prof. *H. v. Euler*, Stockholm för uppsatsen: »Co-Enzyme und prothetische Gruppen der Vitamin-B-Reihe; Ergone I und II Ordnung.»

Samfundet har under året haft nöjet av OY Algol AB mottaga en donation om 20.000: — mk i samband med firmans 50 årsjubileum i januari. Medlen ha enligt samfundets beslut överförts till en dispositionsfond avsedd att delvis eller i sin helhet användas för lämpligt befunnet ändamål.

Under året ha 10 nya medlemmar invalts nämligen: fil.mag. John Nikus, odont.lic., fil.mag. G. O. Nordman, dir. K. Nikkanen, dipl.ing. Filip Karling, dipl.ing. Hans von Koskull, dipl.ing. Einar Olsen, prof. T. Storgårds, fil.mag. Åke Stenius, dipl.ing. Georg von Alfthan samt dipl.ing. Holger Blomqvist.

Under året ha 2 medlemmar avlidit, nämligen samfundets hedersledamot, prof. L. W. Öholm och farmaciekaptenen, fil.mag. Ernst Grönberg, som på sommaren gav sitt liv för fosterlandet. Prof. Öholm omkom i samband med luftanfallet mot Helsingfors den 26 febr. I honom förlorade samfundet en högt skattad medlem, som under många år inlagt stora förtjänster för samfundets utveckling. I olika repriser var han medlem av dess styrelse samt fungerade åren 1919 och 1934 som dess ordförande. På årsmötet i december 1942 kallades han till hedersledamot.

Medlemsantalet vid årets utgång utgör 295.

Styrelsen har haft följande sammansättning:

*Ordförande:* prof. K. Buch

*Viceordförande:* prof. L. Simons

*Ledamöter:* fil.mag. Albert Backman, fil.dr T. Enkvist, ing. R. Holmström, fil.dr Charley Gustafsson, fil.dr B. Nybergh, prof. G. J. Östling ävensom

*Sekreteraren:* fil.mag. Onni O. Ojala

*Redaktör:* sekreteraren

*Arkivarie:* ing. Anna Grönvik

*Kassör:* ing. P. Ålander och

*Revisorer:* fil.dr C. W. Chydenius och ing. S. Petander med fil.dr W. Forsman som suppleant.

På styrelsens vägnar:

*Onni Otto Ojala.*

## Möte — Kokous.

14. II. 1944.

§ 1. Ordföranden framförde sitt tack för förtroendet att utse honom till samfundets ordförande. Han hälsade vidare de inbjudna föreningarnas medlemmar välkomna samt vände sig därefter till kvällens gäst, chefen för Försvarsväsendets Kemiska Försöksanstalt i Sverige, prof. G. Ljunggren, som han hälsade hjärtligt välkommen och uttalade samfundets stora glädje över att han velat hörsamma kallelsen att som föredragare gästa samfundet.

§ 2. Prof. Ljunggren höll härefter ett föredrag om »*mågra adsorptions- och katalysfenomen vid porösa ytor*», vilket kommer att publiceras i Meddelandena. I anledning av föredraget yttrade sig dr Enkvist. Ordförande tackade prof. Ljunggren hjärtligt för föredraget.

§ 3. Prof. K. Buch lämnade ett meddelande om »*keto-enol-jämvikten hos ditizon*», vilket även publiceras i Meddelandena. Ordförande framförde samfundets tack till prof. Buch.

§ 4. Sedan årsberättelsen, bokslutet och revisionsberättelsen föredragits fastställdes bokslutet och vederbörande beviljades ansvarsfrihet.

§ 5. Kemiska Sällskapet i Åbo hade invalt följande nya medlemmar: dipl.ing. Waldemar Jensen, Runar Lindström och Olavi Harva samt fil.mag. Gustaf-Adolf Holmberg, föreslagna av prof. Ekwall och mag. L. Kajander. Enligt nämnda sällskaps stadgar bör valet underställas Finska Kemist-samfundets godkännande. Samfundet fastställde invalet och på styrelsens enhälliga förslag invaldes dessutom docenten, agr. och forst.dr Th. Wegelius, föreslagen av ordföranden och sekreteraren.

§ 6. Ordföranden meddelade att samfundet genom sin medlem, apot. U. Nyberg av chefen för Svenska tullverkets laboratorium, byrådirektör Gunnar Rengman, fått mottaga en donation om 50.000 mk för befrämjandet av den praktiska kemien, och uttalade samfundets glädje och tillfredsställelse över den storslagna donationen. Styrelsen fick i uppdrag att efter att ha rådgjort med donatorn, inkomma med förslag till medlens användning.

### Möte — Kokous.

6. III. 1944.

§ 1. Samfundets medlemmar åhörde ett föredrag av dr.ing. Albert Sundgrén över ämnet »Våra smörjoljeproblem», vilket denne höll gemensamt för Finska Kemistsamfundet och Tekniska Föreningens i Finland Avdelning för Kemi.

Efter föredraget följde en livlig diskussion.

## Kemiska Sällskapet i Åbo — Turun Kemistiseura.

### Årsmöte — Vuosikokous.

15. I. 1945.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo årsmöte måndagen den 15 jan. 1945 klo 20.00 i Åbo Akademis kemiska auditorium. Närvarande voro 18 medlemmar och 3 kemiestuderande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordföranden, prof. Per Ekwall.

§ 1. Ordföranden hälsade de närvarande välkomna och beklagade att sällskapet icke varit i tillfälle att hålla sitt årsmöte i december 1944.

§ 2. I anledning av att 25 år förflutit sedan Sällskapet för första gången sammanträdde, beslöt mötet på ordförandens förslag att

följande möte skulle firas under mera solenna former. Vidare föreslog ordföranden att prof. W. Wahl skulle kallas till hedersledamot vilket förslag även enhälligt godkändes. Sekreteraren mag. Lisa Kajander fick i uppdrag att skriva en berättelse över Sällskapets 25-åriga verksamhet. Till festföredragare beslöts inbjuda prof. W. Wahl och i den händelse han skulle vara förhindrad att åtaga sig uppdraget utsågs prof. W. Qvist till hans suppleant. Enär prof. Qvist även ifrågasatte huruvida han vore i tillfälle att åtaga sig uppdraget, uppmanade han mötet att ytterligare utse en suppleant. Prof. A. Ringbom blev sålunda vald till suppleant för prof. Qvist.

Till följande möte beslöt Sällskapet även inbjuda en representant för Finska Kemistsamfundet i Helsingfors.

§ 3. Till nya medlemmar i Sällskapet invaldes dipl.ing. Waldemar Jensen, Runar Lindström och Olavi Harva samt fil.mag. Gustaf-Adolf Holmberg, samtliga på förslag av prof. Ekwall och fil.mag. Lisa Kajander och skulle invalet av dessa fyra nya medlemmar även underställas Finska Kemistsamfundets godkännande.

§ 4. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.

§ 5. Fil.mag. Runar Birek höll därefter ett föredrag om »adsorptionsanalys». Föredragshållaren berättade först allmänt om kromatografisk adsorptionsanalys och framhöll därvid att denna under de senaste åren som separationsmetod intagit en plats vid sidan av kristallisation och destillation. Därefter skildrades ett par apparater, som under de senaste åren utexperimenterats vid fysikalisk-kemiska institutionen i Uppsala av prof. Arne Tiselius och lic. Stig Claesson. Med dessa apparater har man kunnat åtskilja även färglösa substanser samt dessutom erhållit en ungefärlig kvantitativ analys av en lösnings komponenter. Lösningen får passera ett filter av kol, som fördröjer komponenterna i olika grad allt efter deras absorberbarhet. De lösta ämnena komma, efter att ha passerat filtret, att uppträda successivt efter varandra åtskilda av skarpa gränssytor. Genom mätning av ljusbrytningens förändring i filtratet, dels på optisk väg och dels — i den nyaste apparaten — med tillhjälp av fotoceller, kan koncentrationerna av de lösta ämnena direkt bestämmas. Med dessa metoder ha främst sockerarter, äggviteämnenas nedbrytningsprodukter och mättade fettsyror studerats. Föredraget illustrerades med en mängd ljusbilder.

I anledning av föredraget yttrade sig prof. Ekwall och Qvist. Prof. Ekwall framförde även Sällskapets tack till föredragaren.

§ 6. Efter föredraget följde val av styrelse för år 1945. Härvid valdes:

Till *ordförande*: dipl.ing. Erik Rajalin

» *viceordförande*: prof. Helge Aspelund

» *sekreterare*: fil.mag. Folke Sundman

» *medlemmar i styrelsen*: prof. Per Ekwall och dipl.ing.

Alve Ringwall

- till kassör: fil.mag. Anne-Marie Augustsson  
» revisorer: dipl.ing. Ossian Jansson och Uno Sahlb  
berg  
» revisorsuppleant: dipl.ing. Ingwald Kjellman.

In fidem:

Lisa Kajander.

## Möte — Kokous.

16. III. 1945.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo 25-årsmöte den 16 mars 1945 kl. 19.00 i Åbo Akademi Kemiska auditorium. Närvarande voro 32 medlemmar, 3 inbjudna, 10 studerande vid Åbo Akademi samt 7 utomstående. Förhandlingarna leddes av ordföranden, dipl.ing. Erik Rajalin.

1 §. Ordföranden hälsade de närvarande välkomna, riktande sig särskilt till de inbjudna gästerna, Sällskapets hedersledamot, professor W. Wahl samt representanten för Finska Kemistsamfundet i Helsingfors, professor L. Simons och representanten för Åbo Teknici, dipl.ing. K. A. Lassenius.

2 §. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.

3 §. Årsberättelsen för år 1944 upplästes.

4 §. Revisionsberättelsen för verksamhetsåret 1944 föredrogs och den avgående styrelsen beviljades decharge.

5 §. Årsavgiften för år 1945 fastställdes till mk 30:—.

6 §. Till ordinarie medlemmar i Sällskapet invaldes diplomeringenjörerna Wittorio M. Casagrande, Holger Göransson, Kurt B. Reims, Elis Rafael Wirta och fil. kand. Max-Åke Lagerbohm samt till extra medlem dipl. ing. Karl Erik Svanström, samtliga på förslag av prof. P. Ekwall och mag. F. Sundman.

7 §. Redogjorde professor Ekwall för beslut som fattats vid möte mellan representanter för ortens tekniska föreningar i syfte att åstadkomma ett närmare samarbete föreningarna emellan. Till Kemiska Sällskapets representant i den samarbetskommitté, som man vid mötet ifråga beslutit tillsätta, utsågs på förslag av prof. Ekwall ordföranden, ing. Rajalin.

8 §. Upplästes berättelsen över Sällskapets 25-åriga verksamhet av fil. mag. Lisa Kajander. Ordföranden framförde Sällskapets tack till mag. Kajander.

9 §. Sällskapets hedersledamot prof. Walter Wahl höll där- efter föredraget »Några tillämpningar av den nyare atomteorin inom biokemin och fysiologin». I anledning av föredraget yttrade sig

professorerna Qvist, Aspelund och Ekwall samt föredragshållaren. Referat av föredraget kommer senare att ingå i Finska Kemistsamfundets Meddelanden. Sällskapets tack till föredragshållaren framfördes av ordföranden.

In fidem:

Folke Sundman.

## Möte — Kokous.

2. IV. 1945.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo möte den 11 april 1945 kl. 20.00 i Åbo Akademi Kemiska auditorium. Närvarande voro 19 medlemmar och 18 studerande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordföranden, dipl.ing. Erik Rajalin.

1 §. Ordföranden hälsade de närvarande välkomna.

2 §. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.

3 §. Ordföranden meddelade, att Sällskapet i samband med sitt 25-års jubileum fått mottaga donationer av följande industrier och enskilda personer: Åbo Tvål Ab, Åbo Porslinsfabrik Ab, Huhtamäki-Yhtymä Oy, Barker-Littoinen Oy, Finska Socker Ab, Oy Arion Ab, Apotekare Jul. Andersson samt dipl. ing. Ragnar Pettersson. Sällskapets tack har skriftligen framförts.

4 §. Meddelades, att Åbo Tekniska föreningars gemensamma möte hålles följande dag, den 12 april kl. 19.00 å Hotel Hamburger Börs.

5 §. Doktor Bølge Troberg höll ett föredrag »Om ferrolegeringar». Inledningsvis behandlades de värdefulla egenskaper vissa metaller, såsom mangan, wolfram, vanadin, m. fl. förläna stålet. Härefter redogjordes i korthet för de olika reduktionsmetoder, som användas vid framställning av ferrolegeringar. Med hänsyn till det använda reduktionsmedlet särskiljas följande huvudmetoder:

1) Karburtermisk reduktion (i masugn eller elektrisk ugn),

2) Silikotermisk reduktion (i elektrougn) samt

3) Aluminotermisk reduktion (i degel).

Härefter gavs en beskrivning av olika slags ferrolegeringsugnar, som för närvarande användas samt olika elektrodtyper. Ingående beskrevs den s. k. Söderberg-elektroden. En tabell över metalloxidernas bildningsvärme anfördes och redogjordes för, huru man ur denna kan bilda sig en viss uppfattning om respektive metallers relativa reduktibilitet. Sedan behandlades i detalj några typiska ferrolegeringar, som även produceras i vårt eget land, råämnena för deras framställning, egenskaper, användning och pris. Samtidigt redogjordes för den stora betydelsen slaggens sammansättning har vid framställningen samt för de vägar, på vilka speciellt kolfattiga legeringar erhållas. Sedan de aluminotermiska processerna i korthet berörts,

framhölls till slut vilket vidlyftigt och dyrbart experimentalarbete varje nytillverkning medför. En gedigen teknisk-vetenskaplig forskning utgör en grundförutsättning för att ferrolegeringsindustrin i ett litet land som Finland skall kunna hävda sig i konkurrensen med mäktiga utländska koncerner. Föredraget illustrerades med talrika bilder.

Sällskapets tack till föredragshållaren framfördes av ordföranden.

In fidem:

*Folke Sundman.*

**Byrådirektör G. Rengmans stipendier för doktorsarbeten i kemi utdelade.**

Finska Kemistsamfundet hade genom förmedling av sin medlem apotekare U. Nyberg i Karis på sitt årsmöte i december i följande nöjet mottaga en donation om mk 50,000:— av byrådirektören i Kungl. Generaltullstyrelsen och chefen för Kungl. Tullverkets huvudlaboratorium i Stockholm **Gunnar Rengman**, vilken donation enligt donators önskan skulle användas för att befrämja den praktiska kemien. Byrådirektör Rengman höll på inbjudan av Samfundet ett föredrag vid dess möte i april i år och efter samråd med donatorn vid detta tillfälle beslöt samfundets styrelse att donationen skulle utdelas i form av två stipendier om mk 25,000:— för doktorsarbeten i kemi.

Inom utgången ansökningstid, den 20 maj, hade stipendierna sökts av fem personer. Vid styrelsemöte den 19 juni beslöts utdela det ena stipendiet åt fil. mag. **Jucca Fedosow**, som vid Helsingfors Universitets fysikaliska institut utför ett doktorsarbete rörande analysnoggrannheten av molekylstrukturer med tillhjälp av Raman-spektra och det andra åt fil. mag. **Gust.-Ad. Holmberg**, som vid Åbo Akademi är sysselsatt med en licentiatavhandling rörande oxidation av vissa hydantoiner.

**Prof. W. Wahl kallad till hedersledamot av Kemiska sällskapet i Åbo.**

Kemiska Sällskapet i Åbo har till hedersledamot kallat professor **Walter Wahl**.

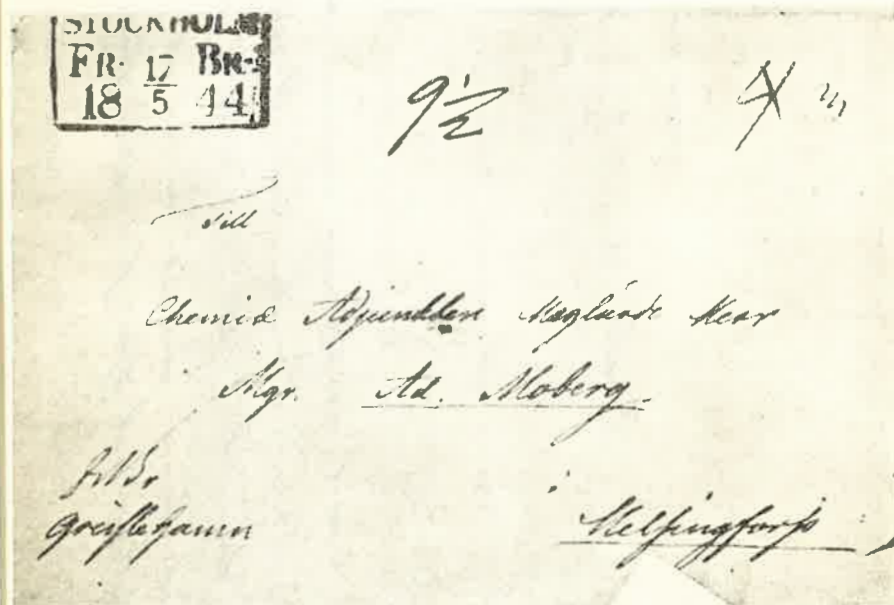
**Faksimilkopior av Berzelius-brev donerade till Kemistsamfundet.**

I Finska Kemistsamfundets 50-års festpublikation 1943 ingick en av prof. G. J. Östling författad levnadsteckning över t. f. professorn i kemi och sedermera ordinarie professorn i fysik vid Helsingfors Universitet, statsrådet **Adolf Moberg**. Dennes dotterson, verkställande direktören i A. B. Vatten och Värme i Helsingfors, ingenjör **Adolf Westerlund**, som av prof. Östling erhållit särtryck av artikeln, tillställde i början av detta år prof. Östling fotostatkopior av tvenne brev av J. J. Berzelius till Moberg daterade den 31 mars 1843 och den 16 maj 1844. I enlighet med donators önskan överlämnade prof. Östling kopiorna till Samfundet för att införlivas med dess arkiv.

Samfundet är ing. Westerlund stor tack skyldig för den värdefulla och intressanta gåvan.

I båda breven avhandlas frågor i samband med Mobergs arbeten om kromklorid.

Bifogade bilder visa omslaget till samt utdrag ur Berzelii brev av den 16 maj 1844.



Omslaget till Berzelii brev av den 16 maj 1844 till prof. Moberg.

Stockholm d. 16 Maj.  
1844.

Konungl. Hov. Styrelsen

Jag har med intresse emottagit de meddelanden Herr Styrelsen  
och Själfvetarstyrelsen mig angående förskjutna jämförelse och försäkrings  
efvenemang. Jag förklarar att detta har större förändringar än jag  
faktiskt förmodat. Att med alkoholen äro reducerade efvenemang, så väl  
som icke försäkras göra det, är väl icke stort att förstås på, så alkoholen  
innehåller 2 st. fyve, som alltid skola motverka en reduktion, eller en

Början av brevet.

faktiskt had upmärksamhet afven vidtas på en möjlig delning af de efven-  
emang, samt vilka nödvändigt måste välförstås.

Jag kan i detta fall icke göra mera eller annat, än upmärksoma  
Herr Styrelsen att, detta ämne må finnas utreddt såväl som att beaktas  
såsom en representation, eller ej, icke följande det som är det mest riktigt ut-  
redt. Med högaktning framgår det

Herr Styrelsen

Slutet av brevet.

## Några adsorptions- och katalysfenomen vid porösa kroppar.

Av

G. Ljunggren.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets möte den 14 februari 1945.

Studiet av ytreaktioner vid porösa kroppar och möjligheten att utnyttja dessa för katalytiska processer har blivit av största betydelse inom den moderna kemien. Vid kontaktkatalys kan adsorption betraktas som det inledande förloppet. Adsorption och katalys äro synnerligen omfattande frågor och det är här icke meningen att ge en totalvy av dessa, avsikten är i stället att referera några undersökningar rörande dessa frågor, som utförts vid Försvarsväsendets kemiska anstalts forskningslaboratorium i Stockholm.

### Fysikalisk adsorption.

För att förstå adsorptionsfenomenen är det av intresse att studera det teoretiskt enklaste fallet, nämligen en rent fysikalisk sorption av ett ämne på ett annat, utan kemisk reaktion och utan närvaro av något annat ämne, med vilket en kemisk reaktion sker. Denna typ har man vid många tekniskt viktiga processer, då en gas eller en vätska strömmar genom ett skikt av kornigt eller pulverformigt material. Hit hör torkning av luft med fuktighetsadsorberande ämnen, torkning av adsorberade skikt med varmluft, rening resp. separation av gaser med aktivt kol, jonbytesprocesser, avhärdning av vatten etc.

De författare, som syssla med hithörande frågor, ha ofta räknat, som om de adsorberade molekylerna skulle vara fastklistrade på sorbatorn, under det att man i verkligheten har ett dynamiskt förlopp med ständigt utbyte av molekylerna. Så gör exempelvis Mecklenburg (*Zs f. El. Ch.* 31, 488, 1925), vars utredningar och formler särskilt rörande adsorptionsförhållanden i aktivt kol spelat en stor roll och praktiskt utnyttjats. Han utgår från en schematisk kolmodell, bestående av kapillärer,

som alla ha samma diameter, och antager, att gasens partialtryck i kapillärerna äro oberoende av den sorberade mängden. Dessa antaganden leda till en rektangulär isoterm och ett statistiskt förlopp, som omöjliggör en undersökning av hur kolets kvalitet inverkar på resultatet, och kan därför ej heller tjäna som underlag för bedömning av olika kvaliteter av aktivt kol.

I verkligheten sitta de sorberade molekylerna ingalunda orubbligt kvar. Även om bindningskrafterna äro mycket stora, går det ständigt en ström av molekyler ut ifrån kapillärerna, beroende på molekylernas värmerörelse. Då en molekyl enligt de statistiska lagar, som här gälla, tillfälligtvis får en rörelseenergi, som är större än bindningsenergien, kommer den att frigöras. Detta inträffar förr eller senare för varje molekyl, men sannolikheten för att så skall ske blir mindre, ju större bindningskrafterna äro. Antalet molekyler, som avgives per tids- och ytenhet av det adsorberade materialets begränsningsyta, är därför i hög grad beroende av sorbendens och sorbatorns natur. Vad speciellt gaser beträffar, har man ett mått på attraktionskrafterna mellan molekylerna i konstanten  $a$  i van der Waals ekvation, som bestämmer avvikelser från den vanliga gaslagen. Det visar sig, att om man ordnar gaser efter stigande  $a$ -värden, så får man dem också i stort sett ordnade efter deras förmåga att adsorberas exempelvis på aktivt kol.

Gäller det ultraporösa kroppar, så har det stått en strid mellan en grupp forskare, som anser, att kapillärkondensation spelar huvudrollen och en annan grupp, som gör gällande, att molekylerna adsorberas i monomolekylära resp. i mångmolekylära skikt. Docent C. H. Johansson (*Teknisk Tidskrift*, 74, 1205, 1944), som särskilt studerat dessa förhållanden, har påpekat, att flertalet experimentella fakta kunna tolkas ungefär lika bra på det ena som på det andra sättet, vilket beror på, att samma  $e$ -funktion gäller för ångtrycksnedsättningen över en kapillär som över ett adsorberat skikt. Överensstämmelsen är emellertid icke endast av formell natur. Ser man på adsorptionsskiktets tjocklek visa undersökningar, som utförts av Strömberg (*Absorptionsmessungen mit einer verbesserten Mikrowage*. Diss. Stockholm 1928), t. ex. för kvarts vid rumstemperatur, att vid en relativ fuktighet av 20 % är skiktjtjockleken 2 molekyl-diametrar, vid 40 % är den 4, vid 60 % är den 8 och vid 80 % är den cirka 16. Jämför man dessa värden med de kapillärradier, i vilka kondensation enligt Thomsons formel sätter in, så finner man för låt oss säga 40 % relativ luftfuktighet 12 Å och för 60 % 21 Å, vilket motsvarar ungefär samma antal molekyl-diametrar, d. v. s. adsorptionsskikten fylla fullständigt ut kapillärerna. Detta betyder, att vid submikroskopiska håligheter av detta slag är kapillärkondensation och adsorption samma sak och skillnaden mellan de båda begreppen en fiktion.

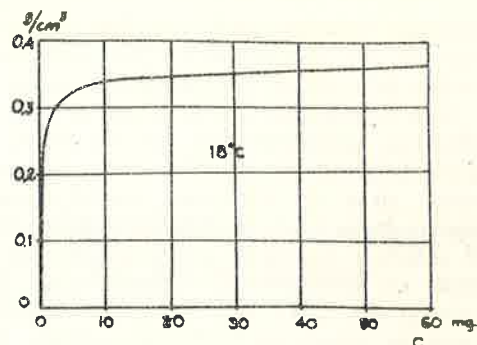


Fig. 1. Bensol i aktivt kol.

*Sorptionsisotermen.*

Om ett skikt av ett kornigt ultraporöst ämne genomströmmas av en luftström med en konstant ingångskoncentration av en gas, så kommer den mängd gas, som det porösa ämnet sorberat, att med tiden närma sig ett bestämt jämviktsvärde. Detta är uppnått, då antalet av de molekyler, som per tidsenhet gå in i kapillärerna, är lika med antalet av dem, som spontant avgivas. Förändras koncentrationen, kommer den bundna mängden att förändras, tills detta villkor ånyo är uppfyllt. Sambandet mellan den vid en viss temperatur vid jämvikt sorberade mängden och koncentrationen utgör isotermen. Fig. 1 visar isotermen för bensol i aktivt kol. Dess form är karakteristisk för organiska ångor i aktivt kol och den visar, att antalet av de molekyler, som per tidsenhet spontant avgivas av sorbenden, avtager mycket hastigt, om den sorberade mängden minskas, ty vid jämvikt är antalet ingående och utgående molekyler lika stort och antalet ingående är proportionellt med koncentrationen. Isotermen varierar med temperaturen och om temperaturen stiger minskas den sorberade mängden, vilket i viss mån är självklart, eftersom den avgivna mängden är beroende av värmerörelserna. I verkligheten återspeglar isotermen det aktiva kolets sorptionsförmåga och en experimentell bestämning av densamma är det bästa sättet att få reda på kolets karaktär.

Ett helt annat förlopp har isotermen för vattenånga. Fig. 2 visar kurvan med silikagel som sorbend. Den stiger långsamt och är krökt på ett annat sätt. Ett liknande utseende har isotermen för vattenånga i aktivt kol. Den intar en särställning i jämförelse med organiska ångor, icke endast genom isotermens form utan även på grund av den hysteres, som uppträder. Anbringas ett torrt och ett fuktigt kolprov i en atmosfär, som valts så, att det ena avgiver och det andra upptager fuktighet, erhåller det från början fuktiga provet ett högre slutvärde än det

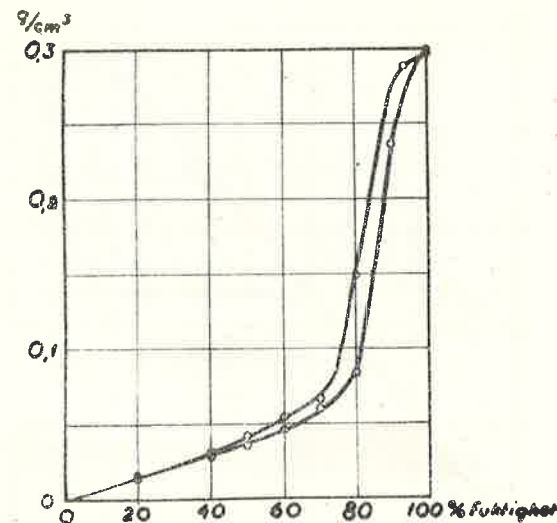


Fig. 2. Vattenånga i silikagel.

torra. Bestämmas fuktisotermen ena gången med ett från början torrt kol genom successiv ökning av luftfuktigheten och andra gången med ett från början fuktigt kol i luft med successivt minskad fuktighet, kommer den sistnämnda kurvan att ligga högre i diagrammet. Hysteresen är mycket olika för olika material och när det gäller regenerering och torkning är det viktigt att känna till isotermens båda grenar. Denna hysteres har ofta ansetts orimlig och förnekats från termodynamiskt håll, men det är en sak, som man i praktiken måste taga med i beräkningen.

*Strömning genom ett skikt.*

Vid det praktiskt viktiga fallet av strömning genom ett skikt karakteriseras förloppet dels av koncentrationsändringen i det strömmande mediet, dels av fördelningskurvan för den av sorbenden adsorberade mängden. *Johansson* och medarbetare ha visat (ännu ej publicerade manuskript), att det för en fullständig kartläggning av förloppet är tillräckligt att genom vägning med lämpliga tidsintervall bestämma den upptagna mängden som funktion av tiden för ett antal olika skikt-längder. Man kan då beräkna dels hur koncentrationen i gasströmmen avtar längs skiktet och dels hur den av kolet upptagna mängden varierar längs skiktet vid olika tidpunkter. Fig. 3 och 4 återge den observerade viktsökningen för bensol - aktivt kol resp. för vattenånga - silikagel och fig. 5 och 6 de beräknade koncentrationsförloppen.

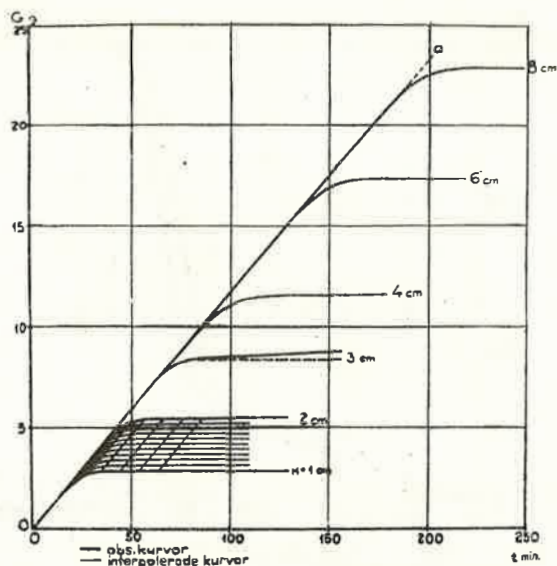


Fig. 3. Viktsökning med tiden. Bensol-aktivt kol.  
Olika skikt-längder.

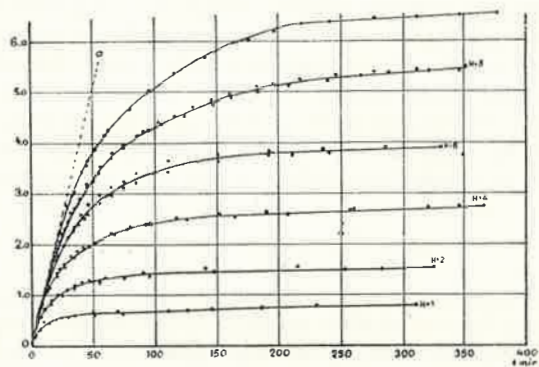


Fig. 4. Viktsökning med tiden. Vatten i silikagel.  
Olika skikt-längder.

Då luft med konstant koncentration strömmar genom ett skikt, sorberas gasen successivt och avtager längs skiktet på sätt, som framgår av fig. 5. Man kan här särskilja flera olika områden. I området invid ingångsytan är sorbenden tillnärmelsevis mättad och koncentrationen faller långsamt, i ett mellanområde faller såväl den av sorbenden upptagna mängden som det strömmande mediets koncentration snabbt till mycket

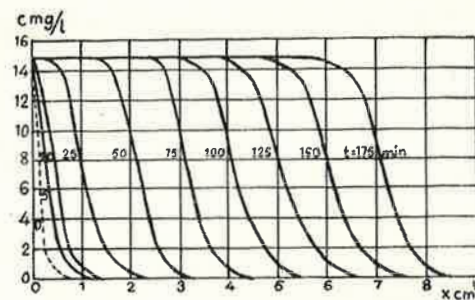


Fig. 5. Koncentrationsändringen i en luftström med bensolånga vid passage genom aktivt kol.

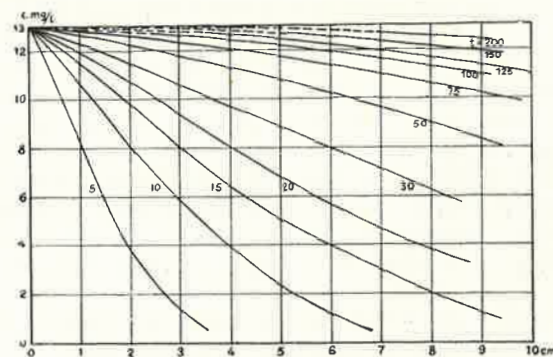


Fig. 6. Koncentrationsändringen i en luftström med vattenånga vid passage genom silikagel.

låga värden och till sist finnes ett område, där båda äro praktiskt taget gasfria. I det första området är antalet av de molekyler, som gå in i porerna lika med det antal, som spontant av-gives. I det arbetande skiktet överväger antalet ingående molekyler och den sorberade mängden ökas. Denna ökning åstadkommer, att det arbetande skiktet vandrar i strömnings-riktningen.

Förändras nu den inströmmande luftens koncentration störes jämvikten vid ingångssidan. Om man sålunda minskar koncentrationen, kommer skiktets första del, som förut mättats vid en högre koncentration, att avge gas till luftströmmen. Såväl denna gas som den, som finnes i luften före inträdet i filtret, av-gives i området för det arbetande skiktet, som därigenom vandrar framåt med en hastighet större än den, vilken motsvaras av den ingående luftens koncentration. I det speciella fallet, att man blåser ren luft genom ett delvis mättat

filter, avgives likaså gas till luftströmmen i filtrets första del. Inom området för det arbetande skiktet upptages gasen åter och skiktet vandrar framåt. Den tid, som erfordras för att det arbetande skiktet skall nå utgångssidan, beror, förutom av betingelserna vid den föregående användningen, av den hastighet, med vilken gasen avgives eller uttryckt på annat sätt, hur fast gasen är bunden vid kolet.

*Katalytisk oxidation.*

De fall, som vi hittills behandlat, ha gällt förlopp utan någon kemisk reaktion överhuvudtaget. Om man studerar den kurva, som gäller upptagning av  $\text{SO}_2$  i aktivt kol, så skall man finna, att den sorberade mängden även i detta fall stiger till ett mättningsvärde. Till skillnad från den rent fysikaliska sorptionen (fig. 7) är emellertid mättningsvärdet ingen entydig funktion av koncentrationen, ty efter ett uppehåll på ett par timmar eller över natten kan kolet taga upp mera gas och så kan man hålla på mycket länge. (fig. 8) Här tillkommer ett nytt fenomen, nämligen en katalytisk oxidation av  $\text{SO}_2$  till svavelsyra. Detta kan man begagna sig av, om det gäller att konstruera en industrigasmask för  $\text{SO}_2$ , den självregenereras och kan därigenom användas praktiskt taget hur länge som helst, om den bara får vila sig emellanåt.

Ett problem, som varit synnerligen besvärligt och som i vårt land tack vare gengasdriften är aktuellt, är skyddet emot koloxid. Denna gas har en relativt liten adsorption i aktivt kol vid vanlig temperatur. Man har även här utnyttjat en katalytisk oxidation och använder för ändamålet hopkalit, en blandning av koppar och manganoxid, men det finns även andra recept, med silver- och kobaltoxider. Dessa oxider ha i blandning förmåga att momentant katalysera förbränningen av koloxid till kolsyra. Bästa resultatet får man med manganoxid, som icke har formeln  $\text{MnO}_2$  utan något lägre syrehalt, t. ex.  $\text{MnO}_{1.85}$ , som har ett stort kristallgitter.

Hopkaliten förbrukas icke och har i och för sig förmågan att överföra hur stora mängder koloxid till kolsyra som helst, men livslängden begränsas genom luftfuktighetens inverkan. En avsevärd fuktkänslighet har redan det aktiva kolets adsorptionsförmåga, men den är mycket mera utpräglad vid hopkalit och man måste därför ha torkmedel såväl före som efter hopkalitskiktet. I själva verket är det torkmedlet, som bestämmer livslängden på hopkaliten; när torkmedlet är förbrukat, är hopkalitens verksamhet slut. Det är också dessa svårigheter, som komplicerat det i vårt land aktuella problemet att konstruera automatiska koloxidindikatorer, helst för användning på varje

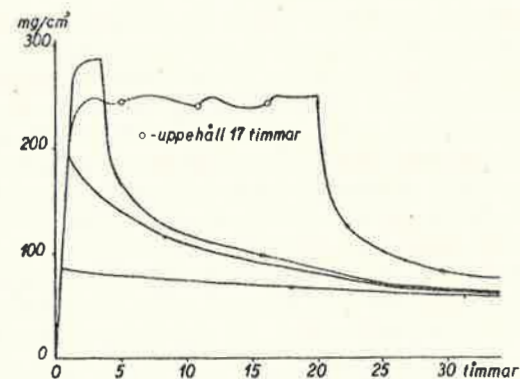


Fig. 7. Adsorption och desorption av bensol i aktivt kol.

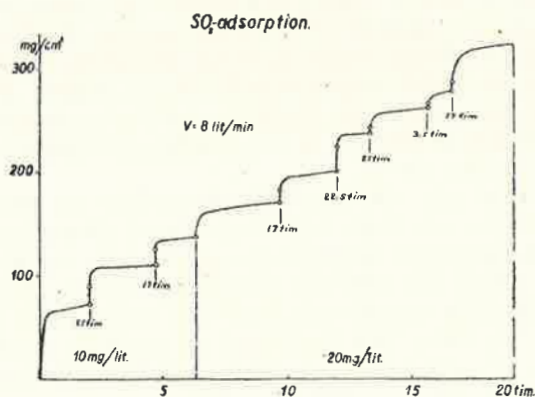


Fig. 8. Adsorption av  $\text{SO}_2$  i aktivt kol. De i diagrammet införda tiderna ange uppehåll.

gengasbil. Sådana indikatorer äro enkla i princip. Kommer koloxid i beröring med hopkalit, så utvecklas värme och man kan i och för sig använda vilken som helst av de metoder, som finns för registrering av små temperaturdifferenser. Men även här måste man taga hänsyn till hopkalitens fuktkänslighet och om apparaten skall vara känslig och driftsäker, blir den både komplicerad och dyrbar.

Den tanken ligger nära hands att försöka öka aktivt kols katalytiska oxidationsförmåga genom att utfälla vissa metall-oxider på kolet. Det är en metod, som visat sig användbar för andra gaser. Ett praktiskt viktigt problem är frågan om skydd mot cyanväte, vilken gas sedan långa tider har använts för desinfektion, men vars användning innebär vissa risker.

Tidigare har det funnits metoden att belägga det aktiva kolet med kopparoxid och manganoxid, alltså samma beståndsdelar som i hopkalit, varigenom kolet får betydligt större motståndskraft mot cyanväte. Cyanvätet adsorberas på det kopparmanganimpregnerade kolet och oxideras sedan katalytiskt av syre, som upptages från luften enligt formeln  $H_2O + HCN + O = NH_3 + CO_2$ . Dessa reaktioner ha närmare studerats av docent *L. G. Sillén*, men ha ännu ej publicerats. Efter ca  $\frac{1}{2}$  dygn kan kolet taga upp en mängd cyanväte. Impregnering med koppar-mangan för med sig många praktiska problem. Vi ha utfört åtminstone 500 prov på olika sätt, innan en slutgiltig metod utexperimenterats. På dessa kan här icke i detalj gås in.

Det föreligger en väsentlig skillnad mellan koloxid och cyanväte, i det förra fallet sker reaktionen momentant, i det senare tager den ganska lång tid. Å andra sidan kompenseras detta av, att koloxiden endast i ringa grad adsorberas, även om adsorptionsförmågan är tillräcklig för att en katalys skall kunna äga rum. En stor fördel är dessutom, att hopkalitens fuktkänslighet icke återfinnes i det impregnerade aktiva kolet. Skyddsförmågan mot cyanväte stiger i själva verket, om kolets fukthalt stiger från 0 till 10 eller 15 % och börjar sjunka först när fukthalten överskrider 30 %.

Det har visat sig, att ännu bättre resultat än med kopparmangan erhålles, om man kombinerar med silverimpregnering. Enligt vissa utländska erfarenheter skulle man använda silvernitrit, men detta för med sig flera olägenheter. Man bör sålunda ha klorfritt vatten och kan icke torka kolet vid högre temperatur än  $60^\circ$ . Det har visat sig medföra stora fördelar att tillsätta silverföreningar i ammoniakalisk lösning.

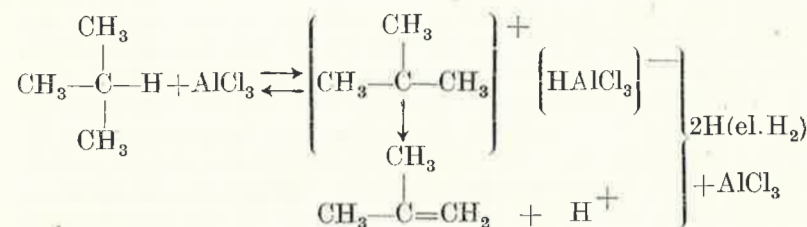
#### Andra katalytiska reaktioner.

Det är en mängd andra reaktioner, som kunna utföras medelst ytkatalys. Det kan röra sig om oxidation, hydrering, reduktion, dehydrering, hydratation, dehydratation, spaltning eller krackning, polymerisation, isomerisering, cyklisering, alkylering, kondensation, halogenanlagring, alltså en synnerligen rik flora. Några aktuella fall, som vi hållit på med, ha rört sig om terpenor och kamferarter.

För oss har den i tallterpentin rikligt förekommande karenen varit viktigast. Med tillhjälp av nickelkatalysatorer har denna dehydrerats till cymol och sedan har medelst aluminiumoxid-kiselsyrakatalysatorer isopropylgruppen avlägsnats, varvid toluol erhålles. En rad olika biprodukter kan här också isoleras. Dessa undersökningar ha utförts av *K.-I. Skärblom* och hans medarbetare vid FKA.

En annan sak, som för närvarande har stort intresse, är syntetisering av kolväten. Detta har blivit synnerligen aktuellt genom flygets stora utveckling och med nödvändigheten att höja flygbensinens oktantal. Tidigare isolerades de lämpligaste fraktionerna direkt ur naturprodukterna. Därefter lärde man sig att genom olika krackningsprocesser utnyttja de högre kolvätena för framställning av lägre, som motorbensin lämpliga kolväten. Vid krackningsprocesserna bildas emellertid även stora mängder gasformiga kolväten, som man till en början icke hade annan användning för än som bränsle för upphettning av krackugnarna. Utvecklingen har nu gått vidare efter den linjen, att av de enkla gasformiga kolvätena åter byggas upp kolväten av önskad molekylstorlek och struktur. Härvid ha termiska, men framförallt kontaktkatalytiska processer kommit till vidsträckt användning.

Den gamla föreställningen, som ligger i beteckningen paraffin såsom något mycket reaktionströgt, har man måst rubba på. Så kan exempelvis aluminiumklorid och aluminiumbromid direkt angripa mättade kolväten. Med dessa katalysatorer kan man genomföra reaktioner, som för några år sedan ansågos utförbara. Enligt *Nenitzescu* och medarbetare (t. ex. *Ber. dtsh. chem. Ges.* 66, 2244, 1936) kan vattenfri  $AlCl_3$  angripa paraffiner under dehydrering:



Kolskelettet i den positiva jonen kan förändras, varför aluminiumhalogeniden verkar *isomeriserande*. På grund härav är det möjligt att ur normal butan få fram isobutan, om man håller sig inom lämpligt temperaturområde (under  $+100^\circ\text{C}$ ). Att man erhåller en mättad slutprodukt torde bero på, att det frigjorda vätet åter verkar hydrerande.

En annan viktig process är *dehydreringen* av paraffiner med tillhjälp av oxider av 3-värd krom och molybden. En tredje tekniskt i stor skala tillämpad reaktion är *alkylering*, varigenom man kan koppla olefiner med lägre isoparaffiner, t. ex. isobutan och propylen. Härvid erhålles grenade kolväten med högt oktantal. För dessa processer använder man emellertid icke endast katalysatorer i fast form utan även som alkyleringskatalysatorer svavelsyra och fluorväte.

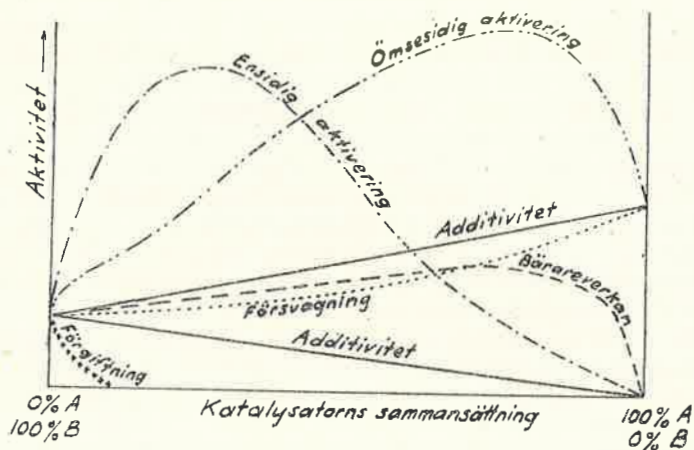


Fig. 9. Aktivitetsförhållanden hos tvåkomponent-katalysatorer enligt Mittasch.

*Katalysatorernas byggnad och egenskaper.*

I stort sett kan man säga, att så länge det gäller fasta katalysatorer kunna i viss mån, oberoende av katalysatorernas natur, de grundläggande erfarenheter tillämpas, som tidigare redogjorts för. Det är även här ytan och porositeten, som ha den största betydelsen. Här måste man emellertid i många fall lägga vissa praktiska synpunkter på saken. Vi kunna således säga, att om vi göra katalysatorn för finporig, erhålles visserligen en hög aktivitet, men porerna bli ganska fort igensatta. Den får därför kort livslängd. För grovporig katalysator får låg aktivitet och kan dessutom också få dålig hållfasthet. Någonstans mittemellan, vilket man endast experimentellt kan komma fram till, ligger optimum med god aktivitet, god hållfasthet, lång livslängd och god regenererbarhet.

I den kände katalysatorforskaren Alwin Mittaschs schema (fig. 9) åskådliggöras följande fall, som kunna inträffa vid katalysatorer, bestående av två ämnen. Till en början förutsättes, att ämnet B har en viss men rätt obetydlig aktivitet, varemot ämnet A icke har någon aktivitet alls. Under sådana förhållanden kan antingen ett rent additivt förhållande föreligga vid deras blandning i olika proportioner, eller också förefinnes en viss bärareverkan från ämnet A:s sida, vilket medför en viss aktivitetsstegring. I bägge dessa fall föreligger icke någon specifik inverkan av A på B, vilket däremot är fallet antingen A verkar aktiverande eller förgiftande. Under förutsättning att även A har katalytiska egenskaper, kan även i detta fall en ospecifik additivitet eller en viss ömsesidig försvagning äga rum. Det

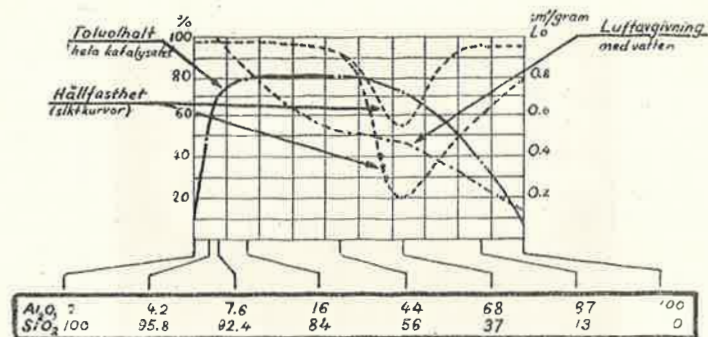
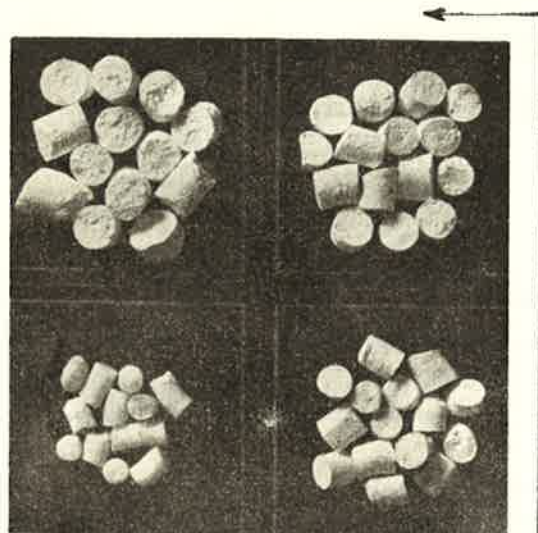


Fig. 10. Aktivitet, porositet och hållfasthet hos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-kontakter, som sammanblandats i vått tillstånd.

intressantaste och tekniskt betydelsefullaste fallet är dock den ömsesidiga aktiveringen, som i vissa fall kan vara ännu mera utpräglad än i det av Mittasch angivna schemat.

I fig. 10 enligt Skärblom visas ett praktiskt exempel. Det gäller försök att framställa en kontaktsubstans för spaltning av cymol till toluol och propylen. Katalysatorn har framställts genom blandning i vått tillstånd av var för sig fälld aluminiumoxidgel och kiselsyregel. Aktiviteten är i diagrammet framställd såsom halten toluol, som erhållits i katalysatet vid ledning av cymolånga med viss lika hastighet och lika temperatur genom ett kontaktskikt av lika höjd, tills 100 ml katalysat erhållits. Av kurvan över aktivitetsändringen framgår, att vardera komponenten för sig icke har nämnvärd aktivitet, men redan ganska små tillsatser av Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> till SiO<sub>2</sub> åstadkomma en stark aktivitetshöjning. I föreliggande fall förefinnes ett aktivitetsoptimum mellan 10 och 40 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Härtill är att anmärka, att läget hos detta optimum är beroende av dispersitetsgraden hos komponenterna och alltså vid försök utförda på annat sätt kan vara förskjutet åt ena eller andra hållet.

I diagrammet finnes även en kurva, som visar porvolymens beroende av kontaktens sammansättning. Porvolymen har bestämts såsom den luftmängd, som utdrives ur kontakten vid indränkning med vatten. Luftvolymen är angiven såsom cm<sup>3</sup> per gram kontakt. Även kontaktens hållfasthet är åskådliggjord i diagrammet. Hållfastheten har bestämts såsom den på två siktar med viss maskvidd kvarvarande mängden kontaktstycken, sedan en viss mängd därav utsatts för ett nötningsprov i en roterande fallcylinder. Av kurvorna framgår, att ett hållfasthetsminimum förefinnes vid ungefär 60 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Detta hållfasthetsminimum förklaras därav, att vid lägre aluminiumoxidhalter kiselsyran utgör den sammanhängande fasta



Längre fällningstid

Mindre koncentration

Högre temperatur

Fig. 11. Fällningsbetingelsernas inverkan på volymvikten hos  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ -kontakt.

fasen, medan vid högre aluminiumoxidhalter förhållandet är omvänt. I närheten av minimumet förefinnes icke någon sammanhängande fas.

I stället för att fälla aluminiumoxiden för sig och kiselsyran för sig och blanda de uttvättade fällningarna med varandra kan man åstadkomma en blandning av bägge oxiderna (ofta falskeligen kallad aluminiumsilikat) genom att försätta en aluminiumsaltlösning med en natriumsilikatlösning. Den så framställda kontaktens fysikaliska beskaffenhet och katalytiska aktivitet är beroende av en mångfald vid fällningsprocessen rådande betingelser såsom lösningarnas koncentrationer, pH, temperatur, tillrinningshastighet, omröringshastighet m. m., som jag icke här kan gå närmare in på. Fig. 11 kan ge en viss föreställning om förändringarna i kontaktens volymvikt och porositet vid ändring av fällningsbetingelserna. Varje prov väger 1 gram.

Dessa katalysatorers aktivitet kan höjas genom behandling med syror. Det är sannolikt, att denna aktivering huvudsak-

ligen beror på ett friläggande av fasgränsyterna genom en selektiv utlösning av den ena komponenten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Med endast några procent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  har ett optimum av katalytisk verkan uppnåtts.

Liknande kontakter som de nyssnämnda äro  $\text{Ni} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (särskilt studerad av Zelinsky)  $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  (Adkins) liksom föregående särskilt lämpad för hydreringar,  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  för metanolsyntesen,  $\text{CuO} \cdot \text{MnO}_2$  den förut omnämnda hopkaliten för oxidation av koloxid till kolsyra vid rumstemperatur,  $\text{Co} \cdot \text{ThO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  på kiselgurbärare för bensinsyntes enligt Fischer-Tropsch.

De nämnda kontakterna äro exempel på, hur i och för sig med katalytiska egenskaper utrustade element eller deras oxider kunna förstärkas med hjälp av lämpliga tillsatser (aktivatorer, promotorer). Förutom aktivitetsstegring uppnås även ofta stor livslängd, därigenom att de ingående komponenterna hindra varandras rekristallisation.

Å andra sidan kunna goda kontakter framställas ur välkristalliserade substanser genom gitterstörning eller rentav ett mer eller mindre fullständigt gittersönderfall. För att återvända till exemplet  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ -kontakten kan nämnas, att kaolinit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , icke har någon spaltningseffekt på cymol; upphettas den till sådan temperatur, att kristallvattnet är till större delen utdrivet, uppnås en utomordentlig aktivering, men vid kraftigare upphettning av kaoliniten så att en begynnande bildning av mullit kan förmodas, minskas aktiviteten för cymolspaltning på nytt för att vid ännu längre gående upphettning helt upphöra.

På likartat sätt kunna goda kontakter erhållas genom termisk behandling av t. ex. hydrargillit (bauxit)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  för alkoholdehydratisering och Smithsonit (zinkspat)  $\text{ZnCO}_3$  för metanolsyntesen.

Gitterstörning i och för aktivitetshöjning kan även åstadkommas genom inblandning. Sålunda kan genom tillsats av en viss mängd koppar vid framställning av nickelkontakter en beaktansvärd aktivering åstadkommas.

Några andra synpunkter, som måste beaktas i fråga om kontaktkatalysatorer, är deras yttre form. Motståndet eller tryckfallet i ett kontaktskikt bör naturligtvis nedbringas så mycket som möjligt, vilket gör, att kontaktmaterialet måste vara av styckeform. För att bringa kontakten i lämplig styckeform kan man göra bärarkroppar av olika material, t. ex. keramiskt material i form av cylindriska ringar, Raschigringar, små kuber eller kulor. Annat bärarmaterial är kiselgel, aluminiumoxid eller blandning av båda. I vissa fall kan man använda vilket material som helst, såsom t. ex. pimpsten, tegel eller andra brända leror. Bärarstyckena indränkas i en lösning av de katalytiskt verkande

ämnena, i form av t. ex. nitrat, format, karbonat, oxalat. Principen är att använda sådana föreningar, som vid upphettning kvarlämna de önskade oxiderna.

Förutom en för substratets molekyler lätt tillgänglig, stor inre yta måste kontaktmassan besitta aktiva punkter, i vilka den katalytiska reaktionen kan äga rum. Detta har särskilt påpekats av H. S. Taylor. Icke minst viktigt är att de nybildade molekylerna efter reaktionen försvinna från de aktiva punkterna, för att lämna plats för nya molekyler och här har faktiskt den inaktiva ytan en stor mission att fylla, nämligen att möjliggöra de nybildade molekylernas desorption. Att märka är, att man här har två fenomen: a adsorption och b katalys.

Aktiva punkter finnas av olika slag. Det är t. ex. känt, att tiofenhaltig bensol icke hydreras av platina, medan däremot tiofenförgiftad platina fortfarande hydrerar limonen. Alltså hydreras dessa på olika aktiva punkter. Samma iakttagelse har gjorts rörande nickel. De aktiva ställen, som förmå hydrera aromater, förgiftas av tiofen. Förmågan att hydrera olefiner upphäves därefter av dietylsulfid. Efter denna förgiftning kvarstår förmågan att hydrera nitroföreningar. Till slut utsläcker svavelväte även denna förmåga.

De aktiva punkternas kemiska karaktär är delvis ännu rätt gåtfull, men mycket tyder på, att det är fråga om atomer, molekyler eller grupper av dessa som ej äro inordnade i ett kristallgitter av större omfattning. Deras verksamhet kan bli olika, om de befinna sig i ett hörn, en kant eller höja sig över en kristallyta.

Det finns rörande dessa katalysatorer mycket att göra och ett omfattande arbete är nödvändigt för att utexperimentera de lämpligaste driftsbetingelserna för de kontaktkatalytiska processerna. I många fall bör icke något maximalt utbyte frambringas, d. v. s. det ur termodynamiska data beräknade. Försöker man driva den katalytiska processen med så högt utbyte som möjligt, kunna biprodukter bildas, som åstadkomma en försämring av katalysatorerna. Man måste då nöja sig med ett mindre utbyte samt i processen återföra det icke omvandlade.

Adsorption och katalys äro inom den moderna kemien mycket viktiga områden. En ytterligt omfattande litteratur har vuxit fram under de sista årtiondena och icke minst under kriget. Det som ovan nämnts har endast haft till syfte att giva en kort orientering i anslutning till några aktuella problem, som bearbetats vid FKA. Jag tror, att det fortsatta forskningsarbetet inom detta område bör inriktas på de teoretiska grundvalarna och att härvid ännu mycket betydelsefulla resultat komma att vinnas. Framtidens kemi och kemiska teknik komma med säkerhet i ännu högre grad än hittills att vila på adsorptions- och katalysprocesser.

## Atomkemins tillämpning på analytisk-kemiska, biokemiska och fysiologiska problem.

Av

Walter Wahl.

*Föredrag hållet vid Kemiska Sällskapets i Åbo 25 årsfest den 16 mars 1945.*

Mitt Herrskap!

Under krigsåren hava vi varit så gott som isolerade från den övriga världen vad beträffar möjligheterna att följa med den vetenskapliga utvecklingen. Särskilt gäller att mycket litet beträffande experimentellt forskningsarbete i Amerika, där åtminstone till 1942 bättre möjligheter för sådant arbete förefunnits än i Europa, trängt fram till oss. Nästan lika isolerad som hos oss har man varit i Sverige. Härutinnan har dock en väsentlig förändring inträtt under det senaste halvåret. Rätt betydande sändningar av tidskriftslitteratur hava sålunda anlänt till Sverige från Förenta Staterna. Under loppet av senaste höst hade jag tillfälle att taga del av framför allt den amerikanska litteraturen. Därvid fann jag, att på en del områden, som stå mitt eget arbetsgebit nära, en utomordentligt intensiv verksamhet ägt rum, och jag fick det intrycket, att på dessa områden och speciellt beträffande enstaka isolerade isotopers användning en mycket betydelsefull utveckling försiggått.

Då nu årets Nobelpris i kemi utgivits för arbeten, som delvis falla inom de områden jag här i dag skall uppehålla mig vid, och söka redogöra för, är detta ju en fingervisning, att jag ej så helt och hållet misstagit mig beträffande betydelsen av den utveckling forskningen undergått på detta specialgebit.

I allmänhet hava vi ju lärt oss betrakta isotopförhållandet hos ett grundämne som konstant huru detta grundämne än förekommer, och huru det än är kemiskt bundet. Men redan under tiden närmast före kriget hade vi kännedom om ett flertal experimentella metoder, genom vilka vi kunde anrika de tyngsta och de lättaste isotoperna hos en del grundämnena och sålunda förskjuta deras inbördes förhållande, ja i vissa fall i hög grad koncentrera halten av någon viss isotop. Likaså hade beskjutningen

av de flesta grundämnen med neutroner eller protoner av stor energie, sådana vi erhålla förmedelst de radioaktiva substanserna eller med tillhjälp av ultra-högspännings anläggningar, såsom t. ex. cyclotronen, möjliggjort framställning av radioaktiva isotoper av så gott som de flesta grundämnen. Om man nu har dylika radioaktiva isotoper, eller ett preparat av ett grundämne i vilket proportionerna emellan isotoperna är förskjutet, jämfört med det normala, och inför dessa ämnen syntetiskt i exempelvis en större organisk molekyl, så har man ju liksom märkt eller etiketterat denna och kan följa med, huru den upptages av en växt eller ett djur och sprider sig till olika organ. Vi kunna vidare iakttaga med vilken hastighet den sålunda märkta substansen sprider sig till de olika organen.

Redan detta enkla exempel visar huru vi med tillhjälp av radioaktiva isotoper, eller ock med isotopblandningar med förskjutna proportioner, kunna följa med och studera fysiologiskt kemiska processer på ett sätt som tillförene ej alls varit möjligt.

Jag skall nu här redogöra för användningen av isotoper för analytiska ändamål, för teknisk analytiska problem samt för fysiologiska och biokemiska undersökningar. En del av dessa undersökningar och metoder hade tagit sin början redan före krigsåren. En sammanställning av dessa arbeten intill 1938 har givits av Reitz.<sup>1)</sup> Men större delen härrör först från krigsperioden. Någon fullständig framställning av detta i stort sett dock helt nya forskningsgebit kan jag likväl ej nu giva, därtill är min litteraturkänedom ännu för bristfällig. Det är ju ock till stor del beroende på tillfälligheter vilka arbeten på detta område jag fått kännedom om, ty också de refererande tidskrifterna hava tillsvidare endast ofullständigt varit tillgängliga. Jag tror dock, att vad jag sålunda kunnat sammanställa för detta föredrag räcker till för att ådagalägga vilka mångsidiga och vittomfattande möjligheter, som genom tillämpning av isotopkemien öppnats för forskningen.

Radioaktiva isotoper hava redan i ett tiotal år använts för analytiskt kemiska och fysikaliskt kemiska uppgifter, när det gällt att påvisa processer som förlöpa i synnerligen ringa koncentration. Över dessa arbeten har flerstädes ingått sammanställningar, varför jag ej här skall redogöra för dem<sup>1)</sup>.

Inom det fysiologiskt kemiska området är det speciellt v. Hevesy, som utfört talrika, värdefulla undersökningar, och det är just för dessa arbeten han erhöi Nobelpriset i kemi hösten 1944. v. Hevesy har betjänat sig huvudsakligen av den radioaktiva fosforisotopen  $P^{32}$ , som är  $\beta$ -aktiv och har en halvperiod av 14 dagar. Preparat av denna radioaktiva fosforisotop hava framställts genom bestrålning av vanlig fosfor medelst cyklotronerna i Köpenhamn och i Stockholm.

Av icke radioaktiva isotoper har för lokalisering av reaktionsförlopp och fysikaliska processer tillförst använts det tunga väte »deuterium». Det tunga vätes upptäckt 1932 gav i själva verket upphov till helt nya undersökningsmetoder och öppnade vägen till nya arbetsfält. Mest bekant av tidigare experiment är kanhända ett av v. Hevesy, Hofer och Krogh, som utfördes i Köpenhamn.<sup>2)</sup> De satte ena benet av en levande groda i tungt vatten och mätte sedan i den avlivade grodan med vilken hastighet deuterium spritt sig till de olika organen, och omvänt vanligt vatten diffunderat ut ur grodans kropp. Undersökningen gav som resultat dels att grodhudens genomsläpplighet är lika stor i vardera riktningen, dels att denna genomsläpplighet är ganska stor. Vidare drucko v. Hevesy och Hofer ca 2 liter vatten innehållande 0,46 %  $D_2O$  och bestämde vattnets täthet i den avgivna urinen. Det visade sig, att deuterium uppträdde i urinen redan 26 minuter efter drickandet av deuteriumhaltigt vatten, men att det räckte ca 10 dygn innan hälften av den inmundigade deuteriummängden åter avlägsnats ur kroppen. Ur försöket beräknades vidare att den totala vattenmängden som cirkulerade i en person välgående 69 kg, utgjorde 43 liter eller 63 %.

Mycket snart fann man vid undersökningar vid vilka tungt vatten bragtes i beröring med organiska substanser, att i vissa fall ett utbyte mellan väte i substansen och deuterium i den tunga vattenmolekylen äger rum. Allmänt gäller att väte i föreningar såsom benzol, pyridin m. fl. ej utbytes, men att däremot hydroxylgruppens och aminogruppens väteatomer lätt utbytas mot deuteriumatomen. Men även vid kol direkt bundet väte kan utbytas mot deuterium vid närvaro av lämpliga katalysatorer.

Undersökningar med deuterium som indikator hava utförts i långt större utsträckning än med andra grundämnens isotoper, ty den stora täthetsdifferensen mellan motsvarande väteföreningar och deuteriumföreningar gör att man ej behöver utföra masspektroskopiska isotopbestämningar, utan kan verkställa isotopbestämningarna genom täthetsbestämningar. I själva verket är en täthetsbestämning i detta fall ca 10 gånger känsligare än en mass-spektroskopisk isotopbestämning. Enär väte, deuterium och de olika syre isotoperna lätt kunna förbrännas till vatten, kunna dessa isotoper teoretiskt taget mycket noggrant bestämmas genom täthetsbestämningar. I praktiken möter emellertid den svårigheten, att det är mycket svårt att rena så små vattenprov, som det vid dylika undersökningar mest är fråga om, och speciellt att rena dem utan att späda ut dem med vanligt vatten. Därför måste i de flesta fall mass-spektrografisk analys tillgripas, vars resultat ju är oberoende av substansens renhetsgrad.

Vätets isotoper intaga på sätt och vis en särställning genom att atomviktdifferensen mellan dem är så exceptionellt stor. För övriga grundämnen som ingå i de biokemiska och fysiologiskt viktiga substanserna måste därför andra undersökningsmetoder användas. I tabell I hava vi en sammanställning av dessa grundämnen och deras såväl stabila som radioaktiva isotoper. Innan jag går att behandla dessa isotopers användning som detektorer, skall jag emellertid redogöra för ett nytt analytiskt förfaringssätt, som med tillhjälp av isotopdetektorer möjliggör kvantitativ analys av blandningar av komplicerade organiska molekyler, en uppgift, som härintills kunnat lösas endast i vissa undantagsfall. Detta nya analysförfarande utgör enligt min uppfattning ett av de största framsteg, som överhuvudtaget gjorts inom den analytiska kemin, men dess tillämpning förutsätter den allmänna användningen av mass-spektrometrar för analytiskt bruk, och sålunda även, att de skola kunna byggas

Tabell I. De fysiologiskt viktiga lätta grundämnenas isotopförhållanden.

Isotoper	isotop %	halvperioder	molekyl %
H <sup>1</sup>	99,98		
H <sup>2</sup>	0,02		
x C <sup>11</sup>	—	21 min.	
C <sup>12</sup>	98,9		
C <sup>13</sup>	1,1		
x C <sup>14</sup>	—	3 mån.	
x N <sup>13</sup>	—	10 min.	
N <sup>14</sup>	99,62		N <sup>14</sup> · N <sup>14</sup> — 99,24 %
N <sup>15</sup>	0,38		N <sup>14</sup> · N <sup>15</sup> — 0,08 %
x N <sup>16</sup>	—	8 sek.	
x O <sup>15</sup>	—	2 min.	
O <sup>16</sup>	99,8		O <sup>16</sup> · O <sup>16</sup> — 99,52 %
O <sup>17</sup>	0,03		O <sup>16</sup> · O <sup>17</sup> — 0,08 %
O <sup>18</sup>	0,20		O <sup>16</sup> · O <sup>18</sup> — 0,40 %
x O <sup>19</sup>	—	40 sek.	
Na <sup>23</sup>	100		
x Na <sup>24</sup>	—	15 min.	
P <sup>31</sup>	100		
x P <sup>32</sup>	—	14 dag.	
x S <sup>31</sup>	—	26 min.	
S <sup>32</sup>	96		
S <sup>33</sup>	1		
S <sup>34</sup>	3		
x S <sup>35</sup>	—	80 dag.	

enklare och billigare än hittills varit fallet. Jag tror emellertid, att då det endast gäller bestämning av lätta gasformiga ämnen, detta även skall bli möjligt.

Det här åsyftade analytiska förfarandet har tillförst använts av amerikanerna Rittenberg och Foster 1940<sup>3)</sup>, samt senare utvecklat av Rittenberg och medarbetare. Rittenberg kallar förfarandet för »the isotop dilution method», vilket vi kunde återge med »isotop utspädningsmetoden».

För genomförande av isotop utspädningsmetoden behöver endast en liten mängd av den substans man önskar bestämma i rent tillstånd separeras ur blandningen. Någon kvantitativ separation, såsom vid vanliga kvantitativa analyser, behöver sålunda ej komma i fråga. Metoden är baserad på att man med de vanliga laborieförfarandena ej kemiskt kan separera eller fraktionera isotoper eller molekyler, som skilja sig från varandra genom att i dem ingå olika isotoper av samma grundämne, vad vi kunde kalla »isotop-isomerer».

Förfarandet kan enklast förklaras med ett exempel ur Rittenbergs arbete. Det gäller att i ett protein-hydrolysat, som ju innehåller ca 24 aminosyror, bestämma halten av någon av dessa, exempelvis glykokoll. Till hydrolysatet tillfogas då en ringa mängd syntetisk glykokoll i vilket kvävet utgöres av kväveisotopen N<sup>15</sup>. Detta, vad kvävet beträffar, tunga glykokoll bildar med den naturliga glykokollen i hydrolysatet en blandning, som ej kan fraktioneras vid kemiska operationer. Den isotopiska koncentrationen av kväve<sup>15</sup> i blandningen, vilken bestämmes mass-spektrografiskt, är ju lägre än hos den tillsatta glykokollen, och beror på den relativa mängden av naturligt glykokoll och isotop-glykokoll, som hopblandats.

Den sökta mängden glykokoll X i den ursprungliga blandningen erhålla vi enligt följande formel:

$$x = (C_o/C - 1) A$$

C<sub>o</sub> = överskott av N<sup>15</sup> över normal koncentration av N<sup>15</sup> i tillsatt glykokoll.

C = överskott av N<sup>15</sup> över normal koncentration av N<sup>15</sup> i isolerad glykokoll.

A = vikt av tillsatt glykokoll.

X = glykokollmängden i den ursprungliga blandningen.

Såsom synes ingår ej alls i formeln kvantiteten av den glykokoll, som isolerats. Allting man behöver veta är de två isotop-analyserna å glykokollpräparaten och huru mycket glykokoll som tillsats.

I tabell 2 anges glykokollmängden samt mängden av några andra aminosyror i fibrin enligt analys av Rittenberg.<sup>3)</sup> För de högre aminosyrorna kompliceras analysen av att de äro optiskt.

aktiva, och man får då exempelvis racemisera blandningen innan inaktiv isotop-aminosyra tillsättes.

Tabell II. Bestämning av aminosyror i fibrin.

Protein som hydrolyserats gr	Aminosyror som tillsats namn	vikt gr.	N <sup>15</sup> över-skott atom %	N <sup>15</sup> över-skott i isolerad förening atom %	aminosyra i protein funnet %
	»	»	»	0,784	
	»	»	»	0,782	
4,995	dl Glutaminsyra	0,1266	2,10	0,182	13,2
	»	»	»	0,186	
	»	»	»	0,185	
5,382	dl Glutaminsyra	0,1152	2,10	0,162	13,0
	»	»	»	0,161	
	»	»	»	0,157	
5,034	dl Glutaminsyra	0,1224	2,10	0,185	12,9
	»	»	»	0,176	
	dl Glutaminsyra	0,4005	2,10	0,356	12,8
	»	»	»	0,353	
7,675	dl asparaginsyra	0,4000	2,00	0,374	11,2
	»	»	»	0,383	

För att undersöka fördelningen av leucin på olika organ utfodrades ett leucinpreparat innehållande 6,9 atom % N<sup>15</sup>, i stället för normalt 0,37 %, åt några råttor i tre dagar, 215 mgr per djur och dag. Härefter avlivades råttorna och fördelningen på olika organ av N<sup>15</sup> bestämdes.<sup>4)</sup> Tab. III innehåller resultaten av dessa.

Såsom synes hava 95 % av den matade isotopmängden N<sup>15</sup> återfunnits analytiskt. Excretena innehålla en tredjedel och kroppens proteiner mera än hälften. Detta visar att inkorporeeringen i nya proteiner av en utfodrad aminosyra sker snabbare än dennas omvandling till urinämne.

Fördelningen av den inmatade isotop-leucinen å proteinerna i de olika organen framgår av Tabell IV. Såsom synes upptager blodplasmata det inmatade N<sup>15</sup> snabbast, härefter följa tarmväggen, levern, njure och mjälte.

Rittenberg utförde även bestämningar å N<sup>15</sup> i aminosyrorna, erhållna genom hydrolys av proteinerna ur lever, tarmvägg och skelett hos råttorna, som matats med N<sup>15</sup> rikt leucin. Resultatet framgår av Tabell V. Det är nu utomordentligt intressant att se, att icke blott leucinet i dessa proteiner innehålla mest N<sup>15</sup>, det var ju i själva verket den aminosyra, som utfodrats åt djuren; men att även alla de andra aminosyrorna innehålla ett överskott av N<sup>15</sup>, något som är rätt överraskande.

Tabell III. Mängd av kväveisotop 15 i några organ efter utfodring med isotop-leucin.

		andel av % N <sup>15</sup>
Excret	Feces	2,1
	Urin	27,6
Djurkroppen	icke protein N	7,8
»	protein N	57,5
Del av hela isotopmängden som återvunnits vid försöken		95,0

Tabell IV. N<sup>15</sup> koncentration i proteinkväve av blod och organ från fyra råttor, som utfodrats med isotop-leucin.

organ	N <sup>15</sup> koncentration, överskott atom % N <sup>15</sup>
Blod, plasma	0,108
» erythrocyter	0,019
Lever	0,061
Tarmvägg	0,097
Njure	0,089
Hjärta	0,058
Mjälte	0,072
Testes	0,050
Hud	0,012
Muskler	0,020
Skelett	0,030

Tabell V. N<sup>15</sup> koncentration (atomprocent överskott) i protein beståndsdelarna ur råttor, som utfodrats med isotop l-leucin.

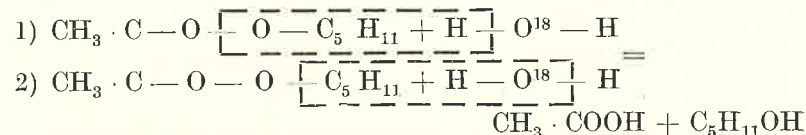
	Lever	Tarmvägg	Totala skelettet
Total protein	0,061	0,097	0,030
Amid-kväve	0,051	0,081	
Glykokoll	0,048	0,041	
Tyrosin	0,033	0,061	0,013
Asparaginsyra	0,076	0,150	0,046
Glutaminsyra	0,121	0,194	0,058
Arginin	0,058	0,028	0,016
Lysin	0,004	0,005	
Leucin	0,518	0,480	0,124

På de tre dagar födan intogs har sålunda icke blott en stor del av det utfodrade leucinet hunnit inbyggas i kroppens äggviteämnen, utan en likaledes betydande del av det utfodrade leucinet har omsatts till andra aminosyror, som inbyggts i äggviteämnena. Man har tidigare ansett, att djurkroppen ej kan bygga upp en del aminosyror såsom exempelvis just tyrosin och lysin i föregående tabell V, utan använder av dessa aminosyror i huvudsak sådana, uppbyggda inom växtvärlden, men denna undersökning visar nu att djurkroppen kan bygga upp även dessa aminosyror.

Som ett generellt resultat av undersökningen framstår att djurkroppen i själva verket bygger upp lika mycket aminosyror som den spjälkar sådana, och detta oberoende av om de samtidigt tillföras i form av föda eller ej. Aminosyror och proteiner i kroppen nedbygges och uppbygges tydligen med ganska stor hastighet och alla de enzymatiska processerna, både de uppbyggande och de nedbrytande, äro i kontinuerlig verksamhet, med den påföljd att en ganska snabb omsättning av äggviteämnen äger rum. Det skenbart stationära tillstånd som existerar är då uppenbarligen beroende på förhållandet mellan reaktionshastigheterna hos de olika processerna. Såsom synes är det en fullkomligt ny uppfattning av ämnesomsättningen i djurorganismerna vi kommit till som ett resultat av dessa undersökningar med tillhjälp av sällsynta isotoper.

Användningen av syre<sup>18</sup> som indikator har även lett till synnerligen intressanta resultat, av vilka jag här skall inskränka mig till att anföra tvänne.

Förtvålningen av en ester t. ex. amylacetat med alkaliskt vatten kan uppenbarligen ske enligt någondera av tvänne efterföljande schemata:



Försök som utförts av Polanyi och Szabo<sup>5)</sup> visa att i reaktionsprodukterna all O<sup>18</sup> befinner sig i den bildade ättikssyran, varemot amylalkoholen innehåller endast O<sup>16</sup>. Reaktionen förlöper sålunda enligt schemat 1 och den ena syreatomen i amylacetatet hör sålunda alkoholhydroxylen till, den andra utgöres av ättiksyrans karbonylsyre. Vid förtvålningen tillföres sålunda ättikssyran en hydroxylgrupp och alkoholen en väteatom.

Ett mycket viktigt resultat beträffande koldioxidens fotolys under medverkan av chlorofyll har ernåtts av amerikanaren Ruben och hans medarbetare<sup>6)</sup> 1941.

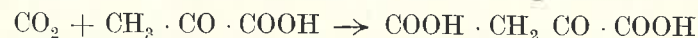
Reaktionsschemat:  $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  anger ju visserligen ej direkte huruvida det frigjorda syret härstammar från CO<sub>2</sub> eller från H<sub>2</sub>O, men allmänt har ju antagits att härvid en reduktion av CO<sub>2</sub> till formaldehyd CH<sub>2</sub>O äger rum, och konsekvensen av ovanangivna reaktionsschema vore ju att syret vid reduktionen frigöres ur CO<sub>2</sub> molekylen. Ruben och hans medarbetare använde en encellig grön alg, *chlorella* suspenderad i vatten, som innehöll 0,85 atomprocent O<sup>18</sup>. Vanligt NaHCO<sub>3</sub> tillsattes som CO<sub>2</sub>-källa. Vid belysning utvecklades syre, som hade samma abnorma sammansättning som vattnets syre.

I ett annat försök användes vanligt vatten men i stället NaHCO<sub>3</sub>, som innehöll O<sup>18</sup>. Härvid utvecklades vanligt syre utan O<sup>18</sup> överskott. Dessa försök med O<sup>18</sup> visa att syret, som avges vid fotolysen under medverkan av chlorophyllen härstammar från vattenmolekylerna, som deltaga i reaktionen och ej från CO<sub>2</sub>-molekylerna. Vidare kan det ovanangivna, enkla reaktionsschemat ej vara riktigt, utan i omsättningen måste, om syret härstammar ur vattnet, deltaga åtminstone 12 molekyler vatten. Våra föreställningar om den s. k. kolsyreassimilation hos växterna bliva sålunda fullständigt omsvängda.

Mekanismen hos ytterligare några reaktioner hava undersökts med tillhjälp av O<sup>18</sup> av ett antal ryska forskare; Brodsky, Dedussenko, Makolkin och Miklukhin.<sup>7)</sup> Sålunda hava de undersökt Beckmann omlagringen av oximer och funnit att den äger rum under intermediär dehydratation och påföljande hydratation enligt ett schema som tillförst föreslagits av Stieglitz, och icke genom direkt intramolekular omlagring såsom tidigare antagits. Vidare hava de studerat esterbildningen ur alkohol och ättikssyreanhydrid och funnit, att den ena syreatomen i den bildade estern härstammar från alkoholmolekylen, den andra från ättikssyreanhydriden, alldeles i överensstämmelse med Polynyi's och Szabo's undersökning över esterförtvålningen, för vilken här tidigare redogjorts. Ytterligare hava de undersökt mekanismen vid alkalismältor av benzol- och naftalinsulfonsyror och bildningen av alkalicellulosaxanthogenat. På dessa rätt speciella reaktioner skall dock här ej närmare ingås.

Med kol 13 har ett ganska stort antal arbeten utförts. Även härvidlag har ett biokemiskt och fysiologiskt kemiskt utomordentligt viktigt resultat framkommit. Det visar sig nämligen att åtminstone däggdjurs och fåglars inre organ direkt kunna binda CO<sub>2</sub>, d. v. s. deras celler kunna utnyttja CO<sub>2</sub> vid sina kemiska omsättningar. Ett ingående referat eller ens en hänvisning till de numera redan ganska talrika arbeten, genom vilka detta ådagalagts och vid vilka använts dels den radioaktiva kolisotopen C<sup>11</sup> med en halveringsperiod av 21 minuter, dels den anrikade stabila kolisotopen C<sup>13</sup>, skulle taga mera tid än hela den övriga delen av detta föredrag. Jag måste därför inskränka mig till några exempel.

För några år sedan hade Krebs och Eggleston<sup>8)</sup> såsom resultat av omfattande undersökningar kommit till slutsatsen att CO<sub>2</sub> kan reagera med branddruvsyra under bildning av oxalättiksyra. Att direkt experimentellt påvisa detta är så gott som omöjligt, då ju varje levande cell hela tiden producerar kolsyra.



Men redan kort härpå visades det med tillhjälp av sällsynta isotoper att cellerna verkligen kunna utnyttja CO<sub>2</sub> vid liknande

kemiska omsättningar, sålunda hava Wood, Werkman, Hemmingway och Nier<sup>9)</sup> påvisat, att vid fermentativ inverkan av *B. Coli*, kolsyra upptagas av galaktos, av branddruvssyra och av citronsyra och att dess  $C^{13}$  återfinnes i slutprodukten bernstenssyra.

$C^{13}O_2$  + branddruvssyra  $\rightarrow$  oxalättikssyra  $\rightarrow$  bernstenssyra.

Evans och Slotin<sup>10)</sup> hava visat, att sönderhackad fågellever upptar  $CO_2$  och som reaktionsprodukt påvisat ketoglutarsyra innehållande radioaktivt kol ur  $C^{14}O_2$ . En liknande undersökning har senare företagits av Lorber, Hemmingway o. Nier<sup>11)</sup>, som med tillhjälp av  $C^{13}$  påvisat att katthjärtat assimilerar  $CO_2$ .

Slutligen hava Solomon, Vennesland, Klemperer, Buchanan och Hastings<sup>12)</sup> med tillhjälp av  $C^{14}$  visat att även den levande djurorganismen upptager  $CO_2$ .

Vi hava ju härintills vant oss vid föreställningen, att  $CO_2$  är en avfallsprodukt vid ämnesomsättningarna i djurorganismen, en avfallsprodukt, som djurens organ icke kunna utnyttja, och att det i stället är växterna förbehållet att »assimilera» kolsyran. Nu finna vi emellertid vid undersökningar med tillhjälp av de sällsynta syre- och kolisotoperna att förhållandet i själva verket är i det närmaste det omvända. Såsom tidigare redogjorts för, upptaga visserligen växterna kolsyra, men syret de avge härstammar icke ur kolsyran utan ur vatten, och djuren åter, som man härintills ej trodde kunna upptaga kolsyra, kunna rakt tvärtom direkt utnyttja denna vid ett flertal biokemiskt och fysiologiskt mycket viktiga reaktioner.

Jag lämnar härmed de sällsynta isotopernas användning inom fysiologisk kemi och biokemi, men jag skulle ännu något närmare vilja belysa deras användningsmöjligheter inom den analytiska kemien. Här öppna de upp ett hittills så gott som slutet gebiet, bestämningen av halten av de enstaka beståndsdelarna i blandningar av varandra närstående naturprodukter. Jag har här tidigare beskrivit Rittenbergs analys av proteinhydrolysat genom vad han kallat »isotop-utspädningsmetoden». Allena detta arbete om bestämningen av aminosyrorna i blandningar sådana vi erhålla dem vid avbyggande av proteinerna öppnar ju helt nya perspektiv för äggviteämneskemien. Men det synes mig ytterst sannolikt, att samma metoder skola kunna tillämpas även inom kolhydratkemien och hydrolysat av trä och cellulosa. Även inom många andra grupper av närbesläktade naturprodukter komma isotopmetoderna enligt vad jag kan se att i framtiden öppna nya banor för forskningen.

Slutligen finnes en stor grupp naturprodukter, vilka äga en enorm ekonomisk betydelse, nämligen petroleumkolvätena, av vilka man härintills ej kunnat göra exakta kvantitativa analyser. Men inom petroleumindustrin och dess nyaste avläggare den

konstgjorda kautschukens industriella framställning har masspektrografen nu under kriget gjort sitt intåg som teknisk analysmetod.<sup>13)</sup> När Amerika för något mer än tre år sedan blev avstängt från de naturakautschuck producerande länderna och måste övergå till att upparbeta metoderna för framställning i stor skala av konstgjord kautschuck, blevo butankolvätena i petroleum en av de viktigaste råvarukällorna. För att bestämma halten av dessa i petroleumfraktionerna togs, efter försök i olika riktningar, den därintills endast i ett halvt dussin exemplar existerande masspektrometern i bruk, och inom mindre än ett år torde den blivit fabriksinstrument i stil med vad polarimetern — sacharimetern i tiden blev för sockerindustrin. En ingenjörsfirma i Kalifornien bygger åt petroleumbolagen en i hög grad automatiserad masspektrometer, som med tillhjälp av oscillograf skriver upp analyserna.<sup>14)</sup> Det hela inkapslat i tvänne stora skåp, innehållande både högspänningsanläggning, elektronrörs-strömstabilisatorer, elektrometerrörförstärkare och oscillograf och utvändigt garnerad med dussintal mätinstrument och elektriska tryckknappar, samt — icke minst viktigt — försett med automatiska avkopplingsanordningar för det fall att man skulle trycka på knapparna i orätt ordning. Allt till ett pris av 20,000: — dollar per styck. Också detta en ny utveckling inom den analytiska kemien. Westinghouse-bolaget bygger en mindre och enklare apparatur<sup>15)</sup>, men också den sådan att den kan rullas omkring i fabriker.

Då vid fysiologiska analyser och analyser av organiska ämnen överhuvudtaget endast de lättaste grundämnena och dessas molekyler komma ifråga, behövas vid dessa analyser endast relativt svaga magnetfält, varför det är möjligt att för dessa ändamål bygga väsentligen billigare instrument än de, varom det här varit fråga. Sådana förenklade mindre apparaturer hava beskrivits av Nier<sup>16)</sup> och av Taylor<sup>17)</sup>, vilken senare även beskriver en relativt enkel termodiffusionskolonn för anrikning av  $C^{13}$ . Masspektrometern kommer sannolikt härefter att vinna insteg i de analytiska laboratorier i samma omfattning som den optiska spektrografen.

### Litteratur:

- 1) Reitz, *Z. f. Elektrochem.* 45 (1939) 100—116.  
*Paneth u. v. Hevesy, Lehrbuch der Radioaktivität.*
- 2) v. Hevesy, Hofer o. Krogh, *Skand. Archiv Fysiol.* 72 (1935) 199.
- 3) Rittenberg o. Foster, *J. Biol. Chem.* 133 (1940) 737.  
Graff, Rittenberg o. Foster, *J. Biol. Chem.* 133 (1940) 745.  
Sherwin o. Rittenberg, *J. Biol. Chem.* 153 (1944) 401.
- 4) Schoenheimer, Ratner, Rittenberg, *J. Biol. Chem.* 130 (1939) 703.
- 5) Polanyi o. Szabo, *Trans. Faraday Soc.* 30 (1934) 508.
- 6) Ruben, Randall, Kamen o. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 877.
- 7) Brodsky, Dedussenko, Makolkin o. Miklukhin, *Journ. Chem. Phys.* XI (1943) 342.

- <sup>8)</sup> Krebs o. Eggleston, *Biochem. J.* 34 (1940) 1383.  
<sup>9)</sup> Wood, Werkman, Hemmingway o. Nier, *J. Biol. Chem.* 139 (1940) 365.  
<sup>10)</sup> Evans o. Slotin, *J. Biol. Chem.* 136 (1940) 301.  
<sup>11)</sup> Lorber, Hemmingway o. Nier, *J. Biol. Chem.* 151 (1943) 647.  
<sup>12)</sup> Solomon, Vennesland, Klemperer, Buchanan o. Hastings, *J. Biol. Chem.* 140 (1941) 171.  
<sup>13)</sup> Hoover o. Washburn, *Proc. Calif. Natural Gas Assn.* 16th An. Meeting 1941.  
<sup>14)</sup> Hipple, *Electronics*, 1943, 120.  
<sup>15)</sup> Consolid. Enginer. Corporation, *J. Scient. Instr.* XXI (1944) N:o 4.  
Washburn, Wiley o. Rock, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* 15 (1943) 541.  
<sup>16)</sup> Nier, *Rev. Scient. Instr.* XI (1940) 212.  
<sup>17)</sup> Taylor, *Rev. Scient. Instr.* XV (1944) 1.

## Järnmalmers sintring vid reduktion med kol.

Av

L. H. Borgström.

Den produkt, som erhålles, då finpulveriserad järnoxid blandas med finfördelat kol (kimrök, malad koks eller malad grafit) och upphettas till glödhetta, så att oxiden blir reducerad, intar betydligt mindre rum än utgångsmaterialet. Om blandningen prässats till pastill före upphettningen, bibehåller den sin form, men krymper mer eller mindre starkt beroende på temperaturen och materialets finlek. Om en lös blandning av malm och kol fyllts i en degel, bildar produkten efter reduktionen en mer eller mindre fast avgjutning av degeln. Till följd av att krympning ägt rum, har den avsevärt mindre dimensioner än denna.

Genom mätning av produktens diameter och jämförelse med den ursprungliga pastillens resp. degelns genomskärning kan ett talvärde för krympningen erhållas. Skillnaden mellan diametermåtten före och efter upphettningen uttryckes i procent av diameters längd före upphettningen. T. ex. 1,28 cm—0,89 cm = 0,39 cm motsvarar en krympning av 30,5 %. En lineär krympning av 30,5 % motsvarar en volymminskning från 1,0 cm<sup>3</sup> till 0,33 cm<sup>3</sup> eller till en tredjedel av den ursprungliga volymen. Till följd av att den ursprungliga viktsmängden minskas med det kol och syre som förgasas under reduktionsprocessen, avtager malm-kol-blandningen vid reduktionen av en rik järnmalm i vikt med ca 40 %. Om en malm-kol brikett ursprungligen haft volymvikten 2,0 skulle ovannämnda krympning höjt densamma till 6,0 om ingen viktsminskning ägt rum. Genom inverkan av viktsminskningen stannar volymvikten på 4,0 eller därunder. Om den ursprungliga blandningen förelåg som ett löst pulver med en volymvikt av omkring 1,0, beräknas slutprodukten få en något lägre volymvikt än i nyss berörda fall. Försöken visa att prässade pastiller i allmänhet gävo produkter med något högre volymvikt än material, som var oprässat.

### *Sintring och kornstorlek.*

Som exempel på stark krympning vid reduktionen må till först anföras några försök, vid vilka mycket finkornigt försöksmaterial kom till användning. Malmen utgjordes av ytterst fin-

malad magnetit, s. k. cementsvart, ett preparat, som begagnas för att ge svart färg åt cement, eller av pulveriserad hämatit, en röd cementfärg. Enligt mätning med mikroskop var den förhållande kornstorleken hos det använda cementsvartpreparatet 0,0025—0,0005 mm. Preparatet bestod enligt analys av  $Fe_3O_4$  58 %,  $Fe_2O_3$  29,3 %,  $SiO_2$  3,4 %,  $S$  0,3 %,  $Al_2O_3$  0,2 %,  $C$  2,7 %,  $H_2O$  0,50 %, icke bestämda 5,6 %, Summa 100 %,  $Fe$  62,5 %. Hämatitfärgen var ungefär lika finmalad som den svarta färgen. Dess analys gav  $Fe_2O_3$  87,5 %,  $FeO$  1,1 %,  $SiO_2$  6,0 %,  $MgO$  0,3 %,  $CaO$  1,5 %,  $H_2O$ —110° 1,4 %,  $H_2O$  + 110° 1,0 %, Summa 98,8 %,  $Fe$  62,2 %.

De i Tabell I anförda försöken äro utförda i elektrisk ugn och med fingerdeglar av porslin med anordning för gasens uppsamling. En beskrivning av anordningen ingår i författarens uppsats i Finska Kemistansfundets Meddelanden N:o 3—4 1943 »Om sammansättningen hos den vid upphettning av järnmaln med kol bildade gasen». Försöksresultaten äro sammmanförda i Tabell I.

Några andra försöksserier, som utfördes för att studera kornstorlekens och temperaturens inverkan på krympningen, refereras i tabell II. De prover, som här ingå i samma vertikalkolumn, upphettades samtidigt i en stor motståndsgn, som behövde 2 timmar för uppringandet av temperaturen till 1100°. Proven befunno sig i chamottedeglar, som rymde ca 100 g substans. Dessa deglar ställes invid varandra i en plattlada med lock. Som reduktionsmedel användes finmalad koks, 20 % av malmens vikt.

Som exempel på krympning vid användning av obehandlad  $A_{10}$ -slig må ytterligare försök 111 nämnas, där oprissad  $A_{10}$ -slig + 20 % koks upphettades i slutet degel i en Heraeusplatinamotståndsgn till 1150°, varav 50 min. över 1000°, och gav en sinttrad produkt med lineär krympning 9 % och volymvikten 2,27, vars analys visade  $Fe$ -metall 85,27 %,  $Fe$ -total 94,57 %, reduktionsgrad = 90,17 %,  $C$  = 1,56 %.

De refererade försöken visa, att en stark krympning, som kan nå 40 %, uppkommer vid pulverformig järnmalns reduktion med finfördelat kol. Den lineära krympningen varierar med järnmalmens kornstorlek ungefär på följande sätt:

Ytterligt fin	40 % krympning
Kornstorlek ca 0,001 mm	25—30 »
» ca 0,010 »	25—27 »
» ca 0,010—0,015 mm	20 »
» under 0,15 mm (under 100 mesh.)	9—12 »
Obehandlad $A_{10}$ -slig	5—9 »
Grövre material	obetydlig »

Tabell I.

Reduktion av cementsvart och hämatitfärg i prässade pastiller.

Försök N:o	39	40	41	14	15	22
malm	cementsvart	cementsvart	cementsvart	hämatitfärg	hämatitfärg	hämatitfärg
kol	10 % grafit	10 % grafit	10 % koks	10% kimrök	10% kimrök	10% kimrök
koks*)	3 %	3 %	3 %	—	—	—
sluttemperatur	1110°	1190°	1160°	1035°	1030°	1010°
tid över 1000°	20'	90'	55'	45'	50'	25'
produktens volymvikt	2,0	2,2	3,2	—	—	—
lineär krympning	21 %	25 %	32 %	29 %	27 %	27 %
produktens kolhalt	1,74 %	2,29 %	1,96 %	—	—	0,25 %
produktens % halt av metalliskt Fe	85,99	86,27	86,14	49,9	42,9	46,9
produktens totalmängd Fe	91,57	93,0	91,54	—	76,3	78,4
reduktionsgrad	94 %	93 %	92 %	—	65 %	60 %
produktens art	något smidbar metall	metall	metall	metallisk	metallisk seg.	metallisk ej smidbar

\*) ingår i den utvägda malmmängden.

Tabell II.

	1 tim. 30 min. vid 1100°				3 tim. 20 min. vid 1100°				1 tim. 30 min. vid 1150°				3 timmar vid 1150°			
	nummer	volymvikt	krympning	reduktionsgrad	nummer	volymvikt	krympning	reduktionsgrad	nummer	volymvikt	krympning	reduktionsgrad	nummer	volymvikt	krympning	reduktionsgrad
Kärna A <sub>10</sub> slig	65	2,3	15 %	94,2	71	2,8	26 %	95,4	77	2,4	25 %	84,7	92	3,1	27 %	93,5
mald 35 timmar, korn 0,010—0,005 mm	66	2,1	14 %	88,6	—	—	—	—	78	2,3	20 %	94,3	93	2,4	20 %	93,0
mald 11 timmar, korn 0,015—0,010	67	1,6	9 %	82,7	72	1,8	12 %	70,9	79	1,5	11 %	87,0	94	1,7	9 %	94,0
siktad genom 100 mesh, korn 0,15—	64*)	—	5 %	88,5	—	—	—	—	80	pulver	—	—	96	1,6	9 %	89,5
obehandlad slig, korn	68	löst pulver	74,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95	—	0 %	84,0
siktad mellan 80 och 100 mesh, 0,30—0,15 mm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97	3,0	40 %	76,7
Caput mortuum, ytterst fin	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\*) 26 % reduktionskol.

Sintring och hög koltillsats.

En ökning av den tillblandade kolmängden så mycket, att full reduktion ernås, eller så, att ett större kolöverskott uppstår, minskar krympningen och förorsakar t. o. m., att i stället för mer eller mindre fasta, sintrade produkter en lös och osammanhängande svart pulverformig substans bildas. Den svarta färgen beror dels på inblandat kol, dels på att metalliskt järn kan ha svart ytfärg, då det ej nyss blivit skrapat eller polerat och sålunda fått sin gråglänsande metallfärg blottad.

En serie försök, N:o 29—39, med cementsvart-blandningar i chamotte-deglar upphettades samtidigt i Arabia tunnelugn vid segerkägla 10 (= 1300°). Reduktionskolets mängd varierade mellan 14 % och 25 % av malmmängden. Alla prov sintrade till en hård produkt utom de två sista, som hade den högsta koltillsatsen, nämligen 22,9 % resp. 25 %. Dessa gävo svarta pulverformiga produkter. Provet N:o 37 med 21,2 % koltillsats gav liksom de med lägre kolhalt en sintrad produkt. Kolhalten hos produkterna vid försöken 37, 38 och 39, vid vilka resp. 21,2, 22,9 och 25 % reduktionskol blivit tillsatta, visade sig vara 2,48 %, 3,44 % och 3,77 %. — Cementsvart-blandningarna N:o 49, med 17,7 % kol och N:o 54, med 18,8 % kol, vilka brändes vid segerkägla 10, samt N:o 77, med 16,7 % kol och N:o 136 och 137 med 18,7 % kol, som upphettats till segerkägla 9 (= 1280°), gävo starkt sintrade hårda produkter, medan prover med cementsvart, N:o 18, 23, 24, vilka behandlats på liknande sätt, men vilka innehållit 25 %—28 % reduktionskol, gävo lösa, svarta, pulverformiga reduktionsprodukter. En liknande inverkan av skillnaden i kolmängden visar jämförelsen mellan tvenne försökserier med hämatit nämligen å ena sidan N:o 9 till 13, vid vilka försök koltillsatsen var 15 % och produkten karakteriserats som svamp, svart pulver eller gråsvart pulver, och N:o 14—16, 22 och 25, vid vilka endast 10 % reduktionskol inblandats och produkten beskrivits som metallisk. Produkten visade vid de senast anförda försöken en mycket låg kolhalt, endast ca 0,2 %. Vid reduktionen uppkom i dessa fall en kraftig krympning på ca 27 %. Ett tydligt utslag av kolmängdens betydelse visa också proven N:o 64 och N:o 65, som samtidigt brändes i tunnelugn till 1280°. Det förstnämnda provet, vid vilket kolmängden var 20 %, gav en hård svart brikett med en volymvikt av 3,6 medan det senare, med 26 % träkol, resulterade i en lös produkt, »svart pulver» med volymvikten 1,5. Det svarta pulvret synes under mikroskopet bestå av brottstyckelika små bitar kol eller koks med diameter på omkring 0,005 mm och små kulor av metalliskt järn med diameter av för det mesta mellan 0,02 och 0,1 mm. De metalliska kulorna smälta eller sintra ihop till kedjor och klumpar och giva sålunda

upphov till övergångar mellan löst pulver och svampaktig metall.

Som sammanfattning av den gjorda erfarenheten må framhållas, att pulverformig järnmalm, som upphettas med så mycket kol att fullständig reduktion uppnås, sintrar mindre starkt än om kolhalten är något lägre. Redan en koltillsats, som är 2 à 5 % större än vad som fordras för malmens reduktion, resulterar i att en lös, svart produkt uppstår.

*Sintring vid jämförelsevis låg koltillsats.*

Vid en del av de försök, vid vilka koltillsatsen var betydligt mindre än den för fullständig reduktion av järnmalmen behövliga mängden, märktes en kraftig sintring av produkten. Denna var starkt sammanbakad eller visade tecken på att ha varit smält.

Vi ha sålunda redan erfarit, att finpulveriserad hämatitmalm, som upphettades till 1030° med 10 % kol gav en starkt sintrad produkt, med en krympning av 27 %, medan försök under liknande förhållanden, men med 15 % kol, vilket just motsvarar fullständig reduktion, förde till svampartade, lösa reduktionsprodukter.

Cementsvart, som ju hade en inblandning av ca 3 % koks, smälte utan ytterligare koltillsats i elektrisk ugn redan vid 1210°. Härvid angreps porslinsdegeln under bildning av silikat (N:o 48). Medan ren osiktad Kiruna-A<sub>10</sub>-slig varken smälter eller sintrar vid upphettning till 1210°, visade sig svag, men tydlig sintring, då genom 100 mesh siktad slig blandats med 3 % kimrök och upphettats till 1200 graders temperatur. Krympningen var 3 %, och metalliskt järn kunde vid analys icke uppvisas. Ett annat prov med 11 timmar malad A<sub>10</sub>-slig och 3 % kimrök gav 14 % krympning. Då 5 % kimrök blivit tillblandade, var reduktionsprodukten smält vid 1200° och blev mycket spröd efter avsvälningen. Den analyserade 3,1 % metalliskt järn. Den hade alltså under upphettningen delvis bestått av wüstit. Också vid försök N:o 55, där kimrökstillsatsen var 10 %, såg produkten ut att ha varit smält vid 1200°. Den gav vid analys 30,5 % metalliskt Fe och 71 % total Fe samt 9 % SiO<sub>2</sub>, som till stor del härrör från porslinsdegeln. Under likartade förhållanden, men med 15 %—20 % kol erhöles sintrade reaktionsprodukter med hög halt av metalliskt järn. Degelmaterialet angreps icke märkbart då kolhalten var hög.

*Inverkan av temperaturen på sintringen.*

Inverkan av temperaturens variation på sintringens storlek vid reduktionen av pulverformig järnmalm genom upphettning

efter tillsats av kol var icke starkt framträdande inom området 1000° till 1300°, inom vilket temperaturområde de flesta försöken ägde rum. Vid högre temperatur inom det angivna området framträdde sintring och krympning av produkten tydligare än vid lägre temperatur, så t. ex. blev produkten av Kiruna A-slig och 15 % kol vid 1160° porös och vid 1280° hård. Vid lägre temperaturer än 1000° var sammanbakningen av järnmalm-kolpulvret till fast eller någorlunda fast produkt endast i undantagsfall märkbar och detta endast vid användning av speciellt lättintrande utgångsmaterial exempelvis cementsvart, som var ytterligt finkornigt.

*Upphettningstidens inverkan på sintringen.*

Upphettningstidens inverkan framgår av tabellen II på sid. 42. En upphettning vid 1100° resp. 1150° i tre timmar i st. f. en och en halv timme framkallade ökad krympning och resulterade i något högre volymvikt hos produkten.

*Inverkan av slaggbildande tillsats på järnmalms sintring vid reduktion.*

En instruktiv serie försök utfördes i den stora tunnelugnen i Arabia porslinsfabrik med små prover av Kiruna A-slig, som malats 10 timmar i en kulkvarn och blandats med 15 % kimrök samt hållts i fingerdeglar av porslin, i vilka proven upphettades till 1160°.

Prov N:o	Art	Krympning
97	A <sub>10</sub> -slig + 15 % kimrök utan annan tillsats	0 % à 5 %
106	» med 6,6 % SiO <sub>2</sub>	42 %
107	» med 13 % SiO <sub>2</sub>	33 %
109	» med 6,6 % CaCo <sub>3</sub>	25 % à 30 %
110	» med 13 % CaCo <sub>3</sub>	40 % à 50 %
111	» med 6,6 % SiO <sub>2</sub> och 6,6 % CaCo <sub>3</sub>	50 %

Vid en annan serie försök användes malad Kiruna B-slig, som upphettades till 1280° i deglar av retortkol. I detta fall kunde degeln icke förorena provet med kiselsyra.

Prov	Art	Krympn.	met.Fe.	R°
114	B-slig + 17,7 % kimrök utan tillsats	33 %	75,48	
115	» och 3 % SiO <sub>2</sub>	40 %	94,95	99,2 C = 0,58
116	» » 6 % SiO <sub>2</sub>	42 %	90,8	97,8 C = 0,57
117	» » 12 % SiO <sub>2</sub>	45 %	85,0	95,7 C = 0,76
			met	tot
118	» 15 % kimrök utan tillsats		81,4	93,8 86,7
119	» » med 1,5 % SiO <sub>2</sub>	34 %	90,2	93,1 90,7
120	» » » 3,0 % SiO <sub>2</sub>	35 %	83,3	88,2 89,3
121	» » » 4,5 % SiO <sub>2</sub>	36 %	92,6	93,2 99,3
122	» » » 6,0 % SiO <sub>2</sub>	38 %	84,0	92,8 92,5

Genom ovan anförda försök och en del andra, som ägde samma tendens, kan det anses bevisat, att järnmalm-kol-blandningens sammanbakning och sintring påverkas och stegras genom lämpliga tillsatser. Både pulveriserad kvarts och kalk eller kalkstensmjöl i mängder om några procent av malmen öka sintringen avsevärt.

Inverkan på krympningen av en tillsats av  $\text{SiO}_2$  eller  $\text{CaO}$  till den till  $1000^\circ$ — $1200^\circ$  upphettade järnoxiden förstås i belysning av Wejnarts\*) smältpunktsbestämningar. Han fann för  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  smältpunkten  $1240^\circ$ , för en blandning av  $12/8 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4$  och  $4/8 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$  smältpunkten  $1098^\circ$ , för  $11/8 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4$  med  $1/8 \text{ Mn}_2\text{SiO}_4$  och  $4/8 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$   $1043^\circ$  samt för  $11/8 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4$  med  $1/8 \text{ Mn}_2\text{SiO}_4$ ,  $2/8 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$  och  $1/8 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  smältpunkten  $959^\circ$ . Då FeO-halten i reaktionsmassan under fortskridande reduktion minskas, anrikas den icke reducerade delen av oxiden på  $\text{SiO}_2$  etc., som till äventyrs finnas i malmen eller blivit tillsatt, så att en lättsmält och lättsintrande blandning resulterar. Denna påverkar hela reduktionsproduktens konsistens och framkallar sintring och krympning.

*Sintringens mekanik.  
Makroskopiska iakttagelser.*

Vid mätning av den lineära krympningen konstaterades att denna varierade mycket, men i gynnsammaste fall kunde uppgå till över 40 % av den ursprungliga längden. Detta skulle motsvara en minskning av volymen från t. ex.  $1 \text{ cm}^3$  till  $0,216 \text{ cm}^3$ , alltså till en femtedel av den ursprungliga volymen. En så stark sammandragning kan ej undgå att lämna också andra spår efter sig än volymförändringen. Vid våra försök var utgångsmaterialet ofta en lös pulverformig blandning av järnmalm med kimrök eller pulverformig koks, som fyllts i en degel eller något motsvarande kärl, vilket infördes i ugnen, som vanligen först därefter upphettades. Produkten av reduktionen var antingen ett löst pulver, t. ex. då jämförelsevis mycket kol blivit tillsatt, eller också var den en mer eller mindre fast sammansintrad kropp. Denna var till formen en avgjutning av degeln, men ägde, som tidigare framhållits, mindre dimensioner beroende på krympningen. Ut i de genom reduktionen framställda kropparna visade sig ofta sprickor och förskjutningar, liksom om de varit utsatta för våldsam yttre åverkan. Det är dock endast fråga om fenomen som bero på starka spänningar vid krympningen. I vissa fall märktes att kärlets form inverkad på

\*) A. Wejnarth. Smältpunktsbestämningar å en del metallurgiska slagger. J. K. A. 1933 s. 21—44.

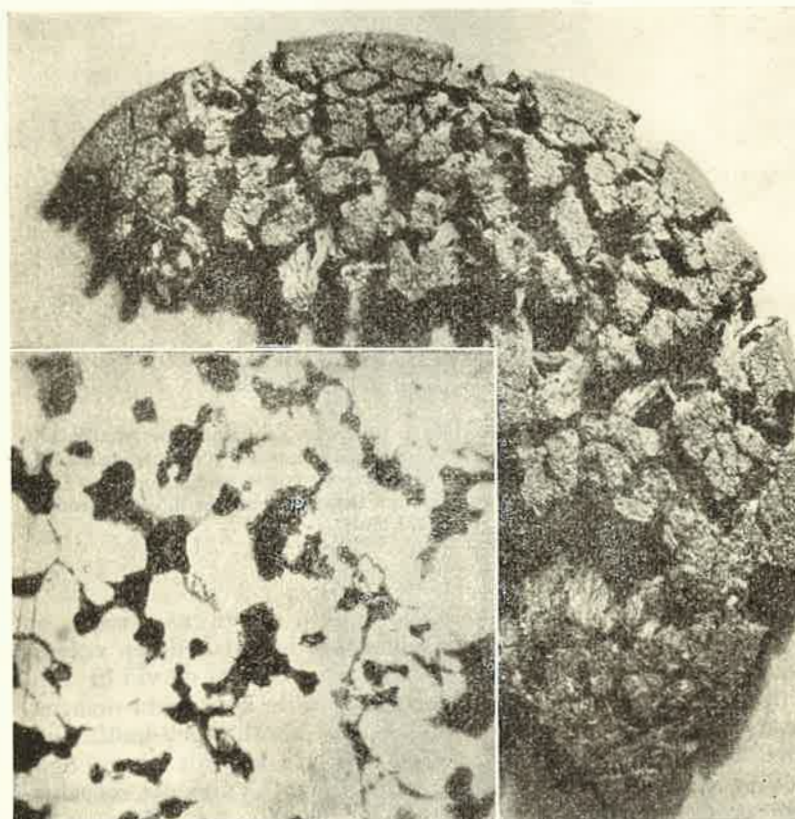


Fig. 1. Produkten vid försök n:o 54 i halv storlek. Bilden visar, huru en stark krympning rivit sönder den genom sintring av det pulverformiga materialet bildade kakan. Utgångsmaterial »Cementsvart» med 18,8 % reduktionskol. Upphettning till ca  $1300^\circ$  i tunnelugn. Kakan, eller den del som finnes i behåll, är fotograferad rätt uppifrån räknat i förhållande till läget i ugnen.

Fig. 1 a. Mikroskopiskt preparat av för blotta ögat kompakt och metalliskt polerprov av n:o 54.  $300 \times$ . Metalliskt järn innehållande sliror av slaggl samt luftfyllda porer, vilka bilda de förtjockade partierna av slirorna och dessas på bilden svartaste delar.

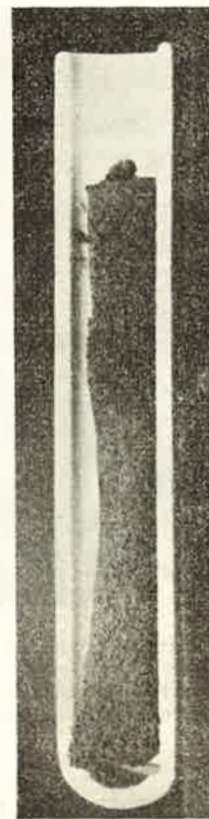
krympningens förlopp. Då i försök N:o 54 en blandning av ca 2 kg järnmalm, s. k. järnsvart, med 18,8 % kol hälldes i en flatbottnad kasett, i vilken blandningen sedan upphettades, bildade den ett några cm högt skikt. Kasettens diameter var ca 3 dm. Vid upphettningen koncentrerades icke hela den kakformiga produkten genom krympningen mot centrum utan den revs sönder till ett slags nätverk, som visar antydning till trådig



Figur 2. Ca naturlig storlek. Produkten bildar en avgjutning av smältdegeln och är avbildad från sidan för att krympningssprickor och förskjutningar skola bli synliga. Utgångsmaterial är »Cementsvart» med 10 % reduktionskol. Upphettningstemperaturen 1280°. Tunnelugn. Degelns diameter 3,5 cm, produktens 2,8 cm.

struktur. De enskilda, mera kompakta partierna visade en volymvikt av 2,8, medan bildningen som helhet hade en volymvikt, som var endast hälften så stor, beroende på de vid krympningen uppkomna mellanrummen mellan de kompakta delarna. Se fig. 1. Produkten hade i detta fall en hårdhet och hållfasthet som liknade järnets. En polerad snittyta såg för blotta ögat ut som gedigen metall. Under mikroskopet syntes att metallen var porös. Analysen gav: met. Fe 83,9 %, tot. Fe 88,9 %,  $\text{SiO}_2$  4,1 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,5 %, övriga 1,8 %. Summa 100 %. Reduktionsgraden 94 %, C = 1,3 %.

Vid många försök hade försökskärlet det utseende som fig. 2 visar. Degelns vidd var då 3 à 4 cm och skiktets höjd ungefär lika stort. Den vid reduktionen uppkomna kroppen har i stort degelns form, men är till följd av krympningen mindre. Spänningarna under krympningstiden ha utlöst sig i sprickor och framkallat förskjutningar mellan olika delar av den eljes ganska kompakta reduktionsprodukten. De fina linjerna i fig. 2 avbilda dylika sprickor. I några fall då en långsmal s. k. fingerdegel användes, fig. 3, erhöles särdeles kompakta produkter. Degelns inre diameter var 1,5 cm, höjden av provblandningen ca 5 cm. Diametern på den korvformade produkten var omkring 1 cm. I en del dylika försökskroppar syntes dock sprickor, som stå ungefär vinkelrätt mot längdriktningen, i åtminstone en del av dessa fall har försökskroppen fastnat vid degelns vägg och icke obehindrat kunnat draga i hop sig. Friktionen mot kär-



Figur 3. Naturlig storlek. Försök med Otanmäki magnetitlig och 15 % kimrök. Upphettning till ca 1300° i tunnelugn. Lineär krympning ca 30 %.

lets botten och vägg samt den omständigheten, att det uppstår flera centra, mot vilka materialet vid krympningen drar ihop sig, utgöra orsaker till att produkten visar sprickor och nätverk av sprickor erinrande om dem, som uppkomma under inverkan av spänning vid isärdragning. Dessa krympningsformer liksom den starka krympningen överhuvud uppträda vid de använda temperaturerna på 1000°—1300° hos malmkolblandningar, då såväl järnoxiden som reduktionsmedlet äro särdeles fin-korniga, såsom tidigare här beskrivits. Om hög volymvikt hos produkten önskas, förefaller det att vara lämpligt att åt reaktionsblandningen redan före upphettningen giva en lämplig form, cylinder eller kula, samt att en lämplig diameter väljes, 2—5 cm.



Figur 4. Tunnslipat preparat  $\times 100$  av produkten vid försök 34. Olivinkristaller med tydlig klyvbarhet mot mörk bakgrund, som till största delen består av metalliskt järn till en mindre del av ogenomskinlig slagg. Cementsvart med 10 % reduktionskol upphettat till  $1280^\circ$  i tunnelugn.

#### *Produktens utseende under mikroskop.*

Tunnslipade preparat av prover, som haft endast en svag tillsats av reduktionsmedel och där provet upphettats i kisel-syrehaltiga deglar, i chamotte-deglar eller i porslinsdeglar, visa att produkten till stor del bestod av fayalit. Så t. ex. i N:o 34 K vid vilket prov till cementsvart (pulverformig magnetit innehållande 3 % koks) tillsatts 6 % pulveriserat träkol, så att den sammanlagda kolhalten blev ungefär 9 %, medan omkring 15 % kol hade erfordrats för fullständig reduktion av järnoxiden till metall. Under mikroskopet kunde man se, att produktens huvudbeståndsdel var en brunaktig genomskinlig massa bestående av över 1 mm långa olivinkristaller med tydlig klyvbarhet efter tre mot varandra vinkelräta ytor. Den optiska axelvinkeln i luft, 2 E, var  $90^\circ$ — $95^\circ$ , vilket motsvarar en verklig axelvinkel, 2 V, av  $48^\circ$ — $50^\circ$ . Optiska karaktären är negativ. I olivinkristallerna uppträda greniga skelettlika mörka bildningar. En obetydlig mängd av mörka, icke metalliska korn förekomma mellan olivinen och de talrika små metallkornen,



Figur 5. Polerprov av produkten vid försök n:o 28.  $100 \times$ . Ljusa runda korn av metalliskt järn. Ljusare grå stora olivinkristaller i mörkare grått glas. Utgångsmaterial: »Cementsvart» med 10 % reduktionskol upphettat till ca  $1300^\circ$  i tunnelugn.

som hava en diameter av ca 0,03—0,01 mm. Dessa täcka i slipprovet en betydligt mindre areal än olivinen, men komma i vikt kanske nära denna. Redan med blotta ögat ser man talrika runda luft-blåsor, tillsammans ca 6 % av arealen, med ända till flera mm stor diameter, vilka tyda på, att det hela varit smält. Upphettningen av detta prov ägde rum i tunnelugnen på Arabia porslinsfabrik och uppnåddes därvid temperaturen för segerkägla 10 (=  $1300^\circ$ ). Ett liknande prov, N:o 28 (figur 5), analyserades och gav: metalliskt järn 33,9 % och  $\text{SiO}_2$  22,6 %. Blåsorna voro ca 2 % av arealen. Här uppträdde olivinen som upp till 2 mm långa, delvis vackert idiomorfa kristaller i en mörk strukturlös massa, innehållande talrika korn av metall ca 0,05 mm i diameter. Järnkornen äro alltså många gånger större än malmkornen i ursprungsmaterialet. De visa rundade former och liksom klibba vid varandra, så att de, om mellanmassan vore borta, skulle bilda en svampartad porös produkt.

Också mikroskopiska studier av järnrikare reduktionsprodukter visa en sammangyttring av små rundade järnkorn, ca 0,05 mm i diameter, vilka förena sig till något större korn eller klumpar av metall. Preparaten visa en större eller mindre grad av



Figur 6. Polerprov av produkten vid försök n:o 116.  $30 \times$ . Man ser att något mer än halva arealen upptages av den glänsande metallen. Den mörka mellanmassan är huvudsakligen olivin. Utgångsmaterial: Kiruna B-slig med tillsats av 17,7 % kimirök och 6 %  $\text{SiO}_2$ . Upphettat till  $1280^\circ$  i koldegel. Lineär krympning 42 %. Jämför sid. 45. Observera produktens kompaktitet och frihet från porer.

porositet. En del sådana prov, som makroskopiskt sågo ut att bestå av gedigen metall, visade under mikroskopet tallösa små rundade metallkorn, bland vilka syntes enstaka luftblåsor och en växlande mängd slagg.

## Adsorptionen i fettemulsioner.

Av

A. E. Sandelin.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets möte den 11 oktober 1944.

Fettemulsionen i mjölken är beständig därför, att fettkulorna hava ett adsorberat skyddsskikt av fosfatider (1), närmast lecitin, och detta skyddsskikt bestämmer fettkulornas förhållande, t. ex. deras aggregatbildning vid gräddsättningen, deras dispersion vid upphettningen och framför allt deras förhållande vid kärningen, som givetvis beror därpå, att skyddsskiktet bortskaffas, så att de, då elektriskt ej laddade fettkulorna, kunna förena sig. Samma fenomen återfinner man i konstgjorda emulsioner av fett i svaga lecitinlösningar. En mera ingående undersökning av dessa adsorptionsfenomen är dock rätt svårt vid användandet av lecitin som emulgens, ty den har ju en rätt hög molekularvikt. För att få en närmare inblick i skyddsskiktets förhållande överhuvud, undersöktes emulsioner beredda med en del andra hydrofila kolloider. Speciell uppmärksamhet fästes vid huru dessa emulsioner förhålla sig vid separering och kärning.

Det är allmänt känt, att om man omskakar vissa indikatorers vattenlösningar, vilkas pH är nära omslagspunkten, med indifferent vätskor t. ex. benzol eller pentan, så ändras färgen och färgförskjutningen kan motsvara en pH förändring på över 1 enhet. Fenomenet är helt reversibelt, ty så fort emulsionen lagt sig, återkommer den ursprungliga färgen. Vid användningen av sura indikatorer sjunker pH värdet, vid användningen av basiska stiger det. Samma fenomen kan iakttagas t. ex. i skum, alltså vid gränsskiktet vätska-luft. *Deutsch* (2) förklarar dessa fenomen genom att antaga, att på gränssytan kondenseras en mindre ioniserad förening av indikatorn. *Thiel* (3) åter anser, att det bildas Zwitter-ioner. Indikatorernas färgomslag visar, att den kemiska jämvikten förändrats vid gränsskiktet. De å detta bildade föreningarna äro stabila, men blott i närvaro av gränsskiktet.

Dylika förändringar äro ej begränsade enbart till gränsskiktet vätska-vätska. Även vid gränsskiktet vätska-gas kunna de, såsom nämnt, iakttagas, och här må ytterligare hänvisas till

vissa ämnens (t. ex. äggviteämnen, enzym m. fl.) denaturering vid omskakning. Vid gränsskiktet flytande-fast kunna även likartade adsorptionsfenomen iakttagas bl. a. vid användandet av askfritt kol.

De förändringar som vid dylika hydrolytiska och polära adsorptioner ske i lösningen och vid gränsskiktet kunna mera ingående undersökas, om man bereder stabila emulsioner resp. suspensioner under användande av ett lämpligt fett, t. ex. smörfett eller paraffin. En dylik emulsion kan separeras med en vanlig separator och då fås fettet inklusive det omgivande skyddsskiktet anrikat i »grädden» då däremot den hydrolytiskt avspjälkta delen finnes i »skummjölken». Genom lämplig temperering och omskakning kan emulsionen kärnas, så att fettet avskiljes, och man får då de ämnen, som bilda gränsskiktet eller skyddsskiktet, anrikade i »kärnmjölken» resp. i »smöret». Man kan alltså i vissa fall genom emulgering, separering och kärning från en lösning koncentrera sådana substanser, som äro ytaktiva mot t. ex. smörfett, och alltså underlätta deras isolering, t. ex. fosfatider, saponin m. fl.

Själva anrikningen kan i många fall enkelt följas och bestämmas genom vanlig titrering, och genom att räkna fettkulorna och mäta deras diameter mikroskopiskt kan man uträkna, huru mycket skyddsskikt det adsorberats runt dem samt även få en uppfattning om skyddsskiktets tjocklek.

I följande försök har som emulgatorer använts alkalisaltna av oljesyra, stearinsyra och hartssyra, vidare gummiarabicum, natriumkaseinat, äggalbumin och saponin. Som emulgerad substans användes smörfett närmast därför att det har en lång uppmjukningsintervall, där det kan kärnas, alltså man är ej så beroende av den riktigt valda kärningstemperaturen, som vid användandet av substanser med skarpare smältpunkt.

Emulsionerna bereddes på så sätt, att ca 4 % smörfett i smält form emulgerades med tillhjälp av en handhomogenisator (Bel Cream-Maker) i en vattenlösning av emulsionsmedlet. Denna lösning hölls vid en sådan temperatur, att fettet ej stelnade (ca 45°). Emulsionens finhet kan i någon mån regleras med homogenisatorhuvudets skruv samt genom att låta vätskan passera homogenisatorn flera gånger. Separeringen av den erhållna emulsionen skedde med en handseparator vid ca 45° temperatur och utkärningen genom att skaka den erhållna och avkylda »grädden» i en glasflaska. Temperaturen bör härvid avpassas efter smörfettets smältpunkt, 10—15° är i regeln lämpligt. De erhållna »smörgrynen» ältades med träspatlar. »Kärnmjölken» befriades från smörgryn genom filtrering genom ett vaddfilter.

Då det är fråga om tvällösningar, kan man som känt titrera både alkali och fettsyror. Total-alkalit kan titreras direkt med 0,1 n syra under användning av metylorange som indikator,

de fria fettsyrorna åter kunna titreras med 0,1 n alkali i alkoholisk lösning (minst 60 % alkohol) och med fenolftalein som indikator. För att vid denna titrering städse kunna titrera till samma färgnyans, användes som jämförelselösning 20 ml vatten försatt med 2 droppar 0,1 % fuksinlösning.

Vid titreringen av smöret tillfogades vatten och smöret smältes. Efter stelning titreras alkalit. För bestämning av fettsyrorna löstes fettet i lika delar alkohol och eter.

Fettkulornas mängd i emulsionen och deras storlek bestämdes enligt samma metod som vid räkning av fettkulorna i skummjolk (4), alltså i korthet på följande sätt:

Emulsionerna utspäddes med vatten, som innehöll 4 % gelatin, i följande förhållande: »skummjölken» 1 : 10, »mjölken» 1 : 200 och »grädden» 1 : 1000. Gelatinet tillfogades för hindrandet av Browns rörelse. Vätskan fylldes därpå i en Bürker-kammare, vars djup var 0,1 mm. Preparatet fick stå ½ t, varefter det mikroskopades. Förstoringen inställdes till 500 ggr så att okularmikrometerns skaldel var 2  $\mu$ . Vid räknandet av fettkulorna med en diameter mindre än 1  $\mu$  användes oljeimmersion och inställdes förstoringen då till 1000 ggr. Av varje undersökt lösning bereddes 10 preparat och i varje preparat räknades 10 fält på Bürker-kammarens vardera sida. Räknandet skedde i fältet 1/400 mm<sup>2</sup>.

Beträffande emulgatorerna må nämnas följande:

Oljesyra och stearinsyra voro Schering-Kahlbaums rena preparat. Na- resp. K-saltet bereddes så att syran löstes i alkohol, neutraliserades med NaOH resp. KOH och fenolftalein som indikator, varefter alkoholen avdunstades på vattenbad och återstoden utspäddes med vatten till bestämd volym. Hartssyran var vanligt handelsarts. Na-saltet bereddes som vid användning av oljesyra. Gummiarabicum var vanlig handelsvara. Kaseinet var »Casein nach Hammarsten» från Schering-Kahlbaum. Äggalbuminet var från samma firma. Saponinet var vanlig handelsvara.

#### *Natriumoleat och kaliumstearat.*

De med natriumoleat och kaliumstearat erhållna värdena framgå ur tab. 1. Värdena äro angivna för 100 ml fettfri vätska och stamlösningens titer har frändragits.

Av de anförda talena framgår, att två adsorberas runt fettkulorna, men det anmärkningsvärda är, att den härvid spjälkes och runt fettkulorna i den anrikade emulsionen adsorberas mera fettsyror än alkali. Brytes emulsionen genom omskakning och fränfiltreras de erhållna smörgrynen, så innehåller kärnmjölken i regeln något mera fettsyror än alkali, men skillnaden är liten och mycket mindre än i den anrikade emulsionen.

Tabell 1.

Titring av fettemulsioner med 0,1 n NaOH och H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ber. på 100 ml fettfri vätska, grundlösningens titer frändrogen).  
Na-oleat och K-stearat.

	Emulsionen			Separerad emulsion			Anrikad emulsion			»Kärnjölk»		
	Fett %	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fett %	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fett %	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fett %	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Na-oleat 0,1 %	4,2	1,4	0,3	0,9	1,4	0	42,5	17,0	5,6	3,5	3,4	3,5
» 0,1 »	4,1	1,5	0	0,3	0	0	14,8	8,8	2,9	1,6	1,2	2,6
» 0,05 »	3,9	1,3	0,5	0,5	0,3	0,5	36,3	11,2	6,6	1,7	3,5	2,6
» 0,05 »	3,3	0,8	0,4	0,2	0	0	20,8	8,0	2,2	7,2	3,2	1,8
» 0,05 »	3,7	1,7	0,1	0,1	0	0	28,8	6,6	2,0	1,1	1,6	1,4
K-stearat 0,2 »	4,3	1,9	2,8	0,8	0,5	2,0	27,5	12,9	5,4	16,1	9,4	8,4
» 0,1 »	4,0	1,2	0	0,7	0	0	34,6	13,5	9,5	14,5	9,0	7,6
» 0,05 »	3,8	0,8	0,9	0,4	0	0,7	30,0	7,4	6,2	9,8	6,7	4,0

Hartssyrat natrium

Hartssyrat Na 0,1 %	4,1	1,1	1,6	0,5	0,5	1,2	50,1	20,1	14,8	10,8	7,8	5,0
» 0,05 »	4,1	1,5	0,9	0,4	0,8	0	45,0	16,4	5,8	3,9	4,3	2,1

Gummiarabicum

Gummiarabicum 0,05 %	3,4	0,4	0,1	0,5	0,1	-0,6	18,5	1,4	-0,8	4,2	0,4	0,5
----------------------	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	-----	------	-----	-----	-----

Titreras smöret, så finner man, att det innehåller avsevärt mera fettsyror än alkali. Detta framgår av tab. 2. Alltså genom kärningen hava tvålens fettsyror frigjorts, så att de lösa sig i fettet.

Tabell 2.

Titring av »smör» erhållet från oleat och stearatemulsionerna.  
(Resultatet angivet pro 100 ml fettfri substans).

			NaOH, ml 0,1 m	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ml 0,1 n.
Na-oleat	0,2	%	51,9	25,0
»	0,1	»	77,2	42,5
»	0,1	»	96,6	15,3
»	0,05	»	50,5	11,5
»	0,05	»	55,9	16,9
K-stearat	0,2	»	84,6	53,6
»	0,1	»	57,9	35,4

Framhållas må, att det erhållna »smöret» är helt smörartat. Vattendropparna äro jämnt fördelade i massan och konsistensen är smörartad. Vattenhalten var 10—25 %. Enbart genom omskakning av utsmält smörfett med vatten fås ej en likartad konsistens, alltså förekomsten av emulgatorn inverkar i avsevärd grad på »smörets» uppbyggnad. I vanligt smör är det fosfatiderna, som härvid äro av stor betydelse.

Det är givet att den adsorberade mängden skyddskolloid avhänger av mängden fett, som emulgeras i lösningen, men den beror också på fettkulornas fördelning, ty om fettkulorna äro mindre, blir deras sammanlagda yta vid samma fetthalt, givetvis större.

I dylika fettemulsioner äro fettkulorna såsom känt negativt laddade och det är denna laddning, som gör att fettkulorna ej sammangyttras. Denna laddning beror uppenbarligen på förekomsten av fettsyra-ioner. Halvkolloidernas lösningar innehålla som känt odissocierade kolloiddelar, dissocierade kolloid-ioner och vanliga ioner. Synbarligen är det så, att de dissocierade kolloid-ionerna eller fettsyraionerna adsorberas runt fettkulorna, då däremot de odissocierade kolloiddelarna eller fettsyrornas alkalisalt adsorberas blott i mindre grad.

Man kunde givetvis tänka sig, att denna egenskap att adsorbera fettsyra-ioner skulle bero på någon säregenskap hos smörfettet. Att så ej är, utan att fenomenet torde vara karakteristiskt för alla likartade emulsioner, framgå av tidigare publicerade försök (1) med paraffin och vaselinemulsioner i tvällösningar. Fettemulsioner i lecitinlösningar förhålla sig likartat. Ledes luft genom en tvällösning anrikas fettsyrorna eller rättare fettsyra-ionerna i skummet och alkali i återstoden (tab. 3).

Tabell 3.

	0,6 % tvållösning		0,2 % tvållösning	
	n/10 NaOH ml	n/10 HCl ml	n/10 NaOH ml	n/10 HCl ml
Urspr. lösningen ..	0,4	21,4	0,33	7,33
Första skummet (5 %)	3,5	22,1	2,87	8,55
Andra skummet (5 %)	2,8	23,6	2,67	8,08
Resten i flaskan (50 %)	—	—	alkalisk 0,2 ml 1/10 n HCl	6,53

*Hartssyrat natrium.*

Hartssyrat natrium förhåller sig som olje- och stearinsyra (tab. 1). Även här adsorberas mera syra än alkali runt fettkulorna. Vid emulsionens brytning genom omskakning anrikas de i kärnmjölken. Det erhållna smöret innehåller mera syra än alkali såsom av följande tab. framgår.

Tabell 4.

Titring av »smör» från fettemulsioner i hartssyrat natrium.  
(Angivet pro 100 ml fettfri substans).

	NaOH, ml, 0,1 n	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ml, 0,1 n
Hartssyrat Na 0,1 %	87,8	17,5
» 0,05 »	17,7	3,8

Alltså en avsevärd anrikning av hartssyra.

*Gummiarabicum.*

Gummiarabicum är högmolekulära syroras K, Ca och Mg salt. Man kan bereda fettemulsioner med gummiarabicum som emulgator, men fett adsorberar mindre därav och emulsionen är mindre hållbar. Då gummiarabicum har en hög mol. vikt är titreringen osäkrare, men som av tab. 1 framgår, tyda resultaten på en svag anrikning av syrorna runt fettkulorna.

*Natriumkaseinat och äggalbumin.*

De använda lösningarna innehöll 0,25 % kasein, resp. albumin. De erhållna kaseinemulsionerna avsatte lätt ett grädd-

Tabell 5.

Titring av fettemulsioner i natriumkaseinat och äggalbumin-lösningar med 0,1 n lösning.  
(Resultaten angivna på fettfri vätska).  
(Grundlösningen titer frändragen).

	Emulsionen		Separerad emulsion		Anrikad emulsion		Kärnmjolk	
	Fett %	NaOH	Fett %	NaOH	Fett %	NaOH	Fett %	NaOH
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	3,9	0,2	0,1	0,4	45,0	18,4	—	—
	3,8	0,3	0,2	0,2	25,0	9,5	0,1	0,9
	3,8	0,6	0,2	0,1	19,6	10,1	0,4	0,5

Kasein 0,25%  
» 0,25%  
Äggalbumin 0,25% ..

skikt, som endast med svårighet fördelades vid omskakning. Även den med albumin beredda emulsionen avsatte gräddskikt, men detta fördelade sig lätt vid omskakning. Vid separering av såväl de med kasein som de med albumin beredda emulsionerna avsatte sig en vit fällning å separatorokulans väggar, trots att lösningarna före homogeniseringen voro fullt enhetliga. Alla dessa emulsioner utkärnades lätt. Av allt att döma är kaseinet och äggalbuminet en dålig skyddskolloid för fettemulsioner och säkert är att kaseinet ej bildar det primära skiktet runt fettkulorna i mjölken, men det kan möjligen bilda ett sekundärt skikt.

Det faktum, att kaseinet delvis utslungas vid separeringen, trots att det varit homogent upplöst till en vattenklar vätska, som i och för sig ej sedimenterar vid centrifugering, visar, att genom adsorptionen skett en sådan förändring att kaseinet resp. albuminet övergått i olöslig form. De erhållna titreringsresultaten röna inflytande av detta och böra bedömas med tanke härpå. Här inträder alltså samma denatureringsfenomen, som vid skakning av vissa äggvitelösningar.

Såsom av de i tab. 5 anförda resultaten framgår sker vid emulgering av smörfett i natriumkaseinat och äggalbuminlösningar alltså det omvända mot vad som sker i tvällösningar, ty härvid adsorberas mera alkali. Kasein och albumin adsorberas något, dock i mindre grad. Denna adsorption förklarar även, varför kasein och albumin utslungas vid separeringen, ty fettkulorna adsorbera alkalit och den återstående delen förmår ej binda kaseinet resp. albuminet utan det avskiljes i fast form.

En följd härav är, att alkali anrikas i smöret. Detta framgår av tab. 6.

Tabell 6.

Tittringen av »smör» erhållet från natriumkaseinat och äggalbumin-emulsionerna.

(Resultatet angivet pro 100 ml fettfri substans).

		NaOH ml 0,1 n	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ml 0,1 n
Kaseinlösning	0,25 %	0	58,1
»	0,25 »	4,3	24,0
Äggalbuminlösning	0,25 »	3,8	27,0

Alltså det är närmast alkalierna som fungera som skyddskolloider och detta bestyrker ytterligare iakttagelsen att kaseinet i mjölken ej är den beståndsdel, som håller fett emulgerat.

Bringas en natriumkaseinat resp. -parakaseinat eller kalciumparakaseinatlösning att skumma, så anrikas kaseinet i skummet, alkalit åter i resten, alltså kaseinet är ytaktivt gentemot luft men ej gentemot fett (tab. 7).

Tabell 7.

Försök	2	3	4
Originallösning, pH	7,13	6,54	6,90
Resten sedan 65 % avgått som skum, pH	7,54	6,82	7,14

### Saponin.

Den använda lösningen beredd genom att lösa 0,25 % handelssaponin i vatten. Smörfettet emulgeras lätt i denna lösning. Titreringsresultaten, beräknade på fettfri vätska anföras i tab. 8.

Tabell 8.

Titring av fettemulsion i saponinlösning.

	Fetthalt %	NaOH ml 0,1 n	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 n
Emulsion	3,2	0,2	0
Separerad emulsion	0,2	0	0
Anrikad	27,5	2,2	0,1
»Kärnmjölke»	3,7	26,6	11,1
»Smör»	63,8	2,0	2,1

Saponinet anrikas runt fettkulorna och avskiljes rätt mycket koncentrerad i »kärnmjölken». Även vid saponinet adsorberas den sura delen runt fettkulorna, alltså förhållandet är det samma som hos tvällösningarna.

*Beräkning av tjockleken hos det skyddsskikt, som ur tvällösningarna adsorberas runt fettkulorna.*

Genom att titrimetriskt bestämma huru mycket fettsyra som adsorberats runt fettkulorna, och samtidigt räkna fettkulorna samt mäta deras diameter, kan man beräkna adsorptionsskiktets tjocklek. Givetvis bör beaktas, att adsorptionsskiktets tjocklek kan variera, beroende på mängden fettsyra salt i lösningen och att ev. sparsamt förekommande större fettkulor kunna bli obeaktade vid mikroskoperingen. Vid beräkningarna utgicks från att emulsionen = fett + separerad emulsion och anrikad emulsion = fett + separerad emulsion, alltså att den emellan fettkulorna befintliga vätskan hade den separerade emulsionens sammansättning. Vid räkningarna användes emulsionerna ur försöken 2 och 5 som anförts i tab. 1. Oljesyrhalten var 0,1 % i försök 2 och 0,05 i försök 5.

Den mängd fettsyra och alkali som finnes runt fettkulorna framgår ur tab. 9 och tab. 10.

Tabell 9.

Mängden oljesyra adsorberad på fettkulorna i emulsionerna 2 och 5.

	Försök 2		Försök 5.	
	Fett %	NaOH ml 0,1 n	Fett %	NaOH ml 0,1 n
100 ml emulsion	4,1	1,4	100 ml emulsion	3,7 1,6
95,9 » sep. emulsion	0,26	0,1	96,3 » sep. emulsion	0 0
	3,84	1,3		3,7 1,6
$C_{17}H_{35}COO^-$	36,53 mg		44,96 mg	

Tabell 10.

Mängden oljesyra adsorberad å fettkulorna i anrikade emulsionerna 2 och 5.

	Försök 2.		Försök 5.	
	Fett %	NaOH ml 0,1 n	Fett %	NaOH ml 0,1 n
100 ml anr. emulsion	14,75	7,6	100 ml anr. emulsion	28,75 4,7
85,25 sep. »	0,23	0,08	71,25 » sep. »	0,07 0
	14,52	7,52		28,68 4,7
$C_{17}H_{35}COO^-$	211,2 mg		132,07 mg	

Fettkulornas mängd i 1 ml och deras totala yta framgår av tab. 11 och 12. Vid räknandet av ytan har som fettkulornas diameter tagits storleksklassens största diameter.

Tabell 11.

Fettkulornas mängd i emulsionerna 2 och 5.

Storlek $\mu$	Försök 2.		Försök 5.	
	Antal $\times 10^8$	Yta $mm^2 \times 10^3$	Antal $\times 10^8$	Yta $mm^2 \times 10^3$
0—1	10480	3291	2808	881
1—2			4568	5737
2—3	1696	4793	560	1583
3—4	216	1085	176	884
4—5	48	377	48	377
5—6	16	181	48	542
6—8			16	322
8—10			8	251
	9727		10577	

Den kvantitet oljesyra, som adsorberats per  $mm^2$  blir alltså:

Emulsion 2	3,76 $\times 10^{-6}$ mg
» 5	4,25 $\times 10^{-6}$ mg
Anrikad emulsion 2	4,59 $\times 10^{-6}$ mg
» » 5	3,61 $\times 10^{-6}$ mg

Tabell 12.

Fettkulornas mängd i anrikade emulsionerna 2 och 5.

Storlek $\mu$	Försök 2.		Försök 5.	
	Antal $\times 10^8$	Yta $mm^2 \times 10^3$	Antal $\times 10^8$	Yta $mm^2 \times 10^3$
0—1	77880	24454	1680	528
1—2			26240	7461
2—3	3840	10852	2640	7211
3—4	1200	6029	1040	5225
4—5	120	942	240	1884
5—6	120	1355	280	3162
6—8	120	2412	200	4019
8—10			80	2512
10—12			40	1809
	46044		33811	

Då oljesyrans spec. vikt är 0,898 blir skikt tjockleken, förutsatt att oljesyran, eller hellre oljesyra-ionerna, ej äro hydratiserade följande:

Emulsion 2	4,2 $\mu$
» 5	4,7 »
Anrikad emulsion 2	5,0 »
» » 5	4,0 »

Man kunde antaga, att vid en dylik räkning av fettkulorna ett större antal skulle undgå iakttagelse. Att så ej är, kan man konstatera genom att uträkna fetthalten, då man känner fettkulornas mängd, diameter och spec. vikt. Det resultat man får vid dessa försök äro följande:

	Anal. best. fetthalt	Mikrosk. best. fetthalt
Emulsion 2	4,1 %	3,68 %
» 5	3,7 »	4,74 »
Anrikad emulsion 2	14,8 »	17,41 »
» » 5	28,8 »	25,42 »

Avvikelsen beror närmast på att man vid mikroskoperingen ej kan mäta med större noggrannhet än 0,5  $\mu$ . De värden, som erhållas, avvika ej så mycket att värdet för skyddsskiktets tjocklek skulle förvanskas nämnvärt.

*Diskussion av resultaten.*

Av dessa resultat framgår, att i de fettemulsioner, som beretts med fettsyra, eller hartssyrat natrium resp. kalium och med gummiarabicum eller saponin spjälkas dessa salt så att det runt fettkulorna adsorberas mera anioner än kationer. Då fettsyrorna resp. hartssyrorna äro lösliga i fett, kan det ej vara fråga om en anrikning av fettsyrorna resp. hartssyrorna, vilka som sådana, såsom känt, ej skydda fettemulsionerna, utan det måste av allt att döma vara fettsyra- resp. hartssyraioner, som anrikas på fettkulornas yta och därvid bilda ett 4—5  $\mu$  tjockt multi-molekulärt skyddsskikt. Möjligt är givetvis, att det är kolloid-

ioner som anrikas. Att det är ionerna som adsorberas bevisas även därigenom, att en alkoholisk tvällösning ej ger emulsion vid omskakning med fett, ty den alkoholiska lösningen innehåller ej fettsyra-ioner, alkohol hindrar som känt tvålens dissociation. Vid tillräcklig vattentillsats fås däremot emulsionsbildning. Vad ovan sagts om tvällösningar, gäller även lecitinlösningar, som, såsom tidigare visats, förhålla sig likartat. Det faktum, att det är ioner, som anrikas, förklarar den mycket diskuterade frågan varför fettkulorna i dylika emulsioner hava en negativ laddning. Antagligen är det även dessa ioner som giva upphov till den hos kolloiderna iakttagna potentialdifferensen vid gränssytan. Sannolikt är, att många av de reaktioner, som äro säregna för gränssytorna, äro det därför, att de ske emellan ioner. Detta torde gälla även för biologiska reaktioner, de ske ju ofta i ytskiktet, t. ex. det ligger nära till hands att antaga, att runt bakterierna adsorberas ioner och att de reaktioner som ske, bero på ionernas sönderfallande resp. reagerande.

Att den kemiska jämvikten förskjutes vid adsorptionen framgår tydligt av *Deutsch's* redan nämnda försök med ioniserbara färgämnen och detsamma sker även vid skumbildningen och antagligen även vid fasta kroppars adsorption (kol, kaolin etc.) alltså vid en hydrolytisk adsorption. Anföras må att den å kol adsorberade syran enligt *Miller* och *Bandemer* (6) ej är katalytiskt verksam vid sockerinversion, och därför har man ansett den vara svagt dissocierad, men inversionen katalyseras av H-ioner och om det å kolet adsorberats syra-ioner (alltså anioner) böra de, såsom funnet, ej vara verksamma.

Vid adsorptionen måste det givetvis råda en jämvikt mellan ionerna i lösningen och de å fettkulornas yta genom ytspänningsfenomenet adsorberade ionerna och synbarligen är den kraft, ytspänningskraften, som binder anionerna vid fettkulans yta, så stor, att den hindrar dem att gå i lösning och neutraliseras av de där befintliga kationerna.

En emulsion är beständig endast så länge fettkulorna hava sitt skyddsskikt. Bortskaffas detta på sätt eller annat, brytes emulsionen. T. ex. en fettemulsion i tvällösning brytes, om syra tillfogas. H-ionernas mängd ökas då och det bildas mera ejdissocierade fettsyramolekyler, alltså lösningens halt av fettsyra-ioner avtager och följderna är, att den å fettkulornas yta verkamma kraften ej mera förmår hindra fettsyraionerna att gå i lösning och härigenom berövas fettkulorna sitt skyddande ionskikt. En analog reaktion sker, om man tillfogar ett salt, som ger en olöslig förening med fettsyrorna, t. ex. ett jordalkalisalt eller om man utsaltar med ett envärt salt.

Men dylika emulsioner kunna brytas även genom skakning (kärning) eller omröring. På den emulgerande substansens beskaffenhet beror dock huruvida detta är möjligt. Är den emul-

gerade substansen sådan, att dess partiklar kunna samman-  
klibba sedan deras skyddsskikt bortskaffats, kan emulsionen (resp. suspensionen) brytas genom omskakning, annars ej.

Orsaken till att emulsioner kunna brytas vid omskakning och omröring är ej fullt klarlagd och dock spelar brytningen av dem en stor roll i tekniken bl. a. t. ex. vid oljeraffineringen och speciellt vid gräddens kärning, som helt baserar sig på emulsionens brytning vid omskakningen. Vad kärningen av fettemulsioner i tvällösning vidkommer, så kan den åtminstone delvis förklaras bero därpå, att det vid omskakningen bildas skum, i skummet bildas en ny och rätt stor gränssyta och denna adsorberar fettsyra-ioner (1) varvid deras mängd i lösningen minskas, det runt fettkulorna adsorberade skiktet går då i lösning och fettkulorna förlora sitt skyddsskikt och sammangå. Analogt kan kärningen av grädde förklaras, här äro lecitin-ionerna det skyddande skiktet. Omnämnas må, att även t. ex. CuO och FeO(OH)-soler kunna utflockas genom skakning (8) om gränssytan mot luften förstoras. Även omskakning med benzol utflockar på grund av att det uppstår ett gränsskikt mot benzolen.

Men enbart genom anrikning av de skyddande ionerna i skummet kan man ej förklara t. ex. emulsioners brytning genom omröring utan skumbildning och knappast torde ionernas adsorption i skummet vara så kraftig, att man härigenom kunde förklara, varför en 30—40 % fett innehållande grädde vid kärningen brytes så fullständigt, att endast några tionedels % fett kvarblir i suspenderad form. Fettkulorna äro, såsom nämnt, elektriskt laddade och detta hindrar dem att förena sig. Kan laddningen neutraliseras, så böra de förena sig. Man känner en hel del fenomen där laddningen neutraliseras genom tillförd elektricitet och emulsionen (suspensionen) brytes. T. ex. en finslammad lera kan utfällas genom katafores på grund av att de elektriskt laddade partiklarna urladdas. Jordoljaemulsioner kunna brytas genom likström eller högspänd växelström (9). Kautschuk kan fällas genom katafores, o. s. v. Vidare vet man ju, att om en elektromotorisk kraft får inverka på en emulsion (suspension), så uppstår det rörelse i vätskan. Vid en omskakning resp. omröring av en emulsion har man att räkna med bildningen av elektromotoriska krafter. Man vet ju att vid vätskors strömning bildas strömningspotentialer, vid omskakning bildas likaså elektriska strömmar, fallande droppar giva upphov till elektricitet, då i en vätska befintliga gasblåsor sönderfalla bildas elektricitet, och ytterligare har man att räkna med friktionselektricitet. Vidare bör beaktas, att i en emulsion är gränsskiktet mellan den emulgerande substansen och vätskan mycket stor, alltså friktionsytan är stor, och fett dropparna i emulsionen ligga tätt, så att de kanaler, som bildas emellan dem, bliva både långa och smala. Alltså finnes det många möjligheter

för bildning av den elektricitet som erfordras för neutralisering av de å fettkulorna befintliga ionernas elektriska laddning.

Om t. ex. fettsyra-ionerna övergå i ejdissocierad fettsyra löser sig denna i fettet och borttages från systemet. Samma förhållande gäller lecitet runt mjölkens fettkuler. Det synes mig ligga nära till hands att antaga, att fettkulorna i en tvällösning resp. i grädde berövas sitt skyddsskikt dels genom att skyddskolloiden anrikas i skummet, dels genom att det vid omskakningen resp. omrörningen bildas elektriska strömmar, som neutralisera de å fettkulorna adsorberade ionernas elektriska laddning, varefter de ejdissocierade substanserna kunna lösa sig i fettet eller utfalla.

#### Sammanfattning.

Emulsioner beredda genom emulgering av smörfett i lösningar av natriumoleat, kaliumstearat, hartssyrat natrium, gummiarabicum, natriumkaseinat, äggalbumin och saponin hava separerats med en vanlig separator och den erhållna anrikade emulsionen har kärnats. Genom titrering med NaOH och H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kan man följa anrikningen och frigörandet av de adsorberade substanserna. Försöksresultaten visa, att ur natriumoleat-, kaliumstearat-, hartssyrat natrium-, gummiarabicum- och saponinlösningar anrikas de sura beståndsdelarna runt fettkulorna. Vid kärningen frigöras de adsorberade ämnena, men en del löses i fettet. Av resultaten kan man dra slutsatsen, att det är dessa substansers *anioner*, som anrikas och ej de fria syrorna. Kasein och äggalbumin giva emulsioner där kationerna bilda adsorptionsskiktet.

Genom att räkna antalet fettkuler i emulsionerna och genom att mäta fettkulornas diameter kan man uträkna deras totala yta och titrimetriskt kan man bestämma mängden adsorberade fettsyraioner, varefter man kan uträkna skyddsskiktets tjocklek. Detta var 4,0—5,0 m $\mu$  i emulsioner där natriumoleathalten var 0,05—0,1 % och fetthalten 3,7—28,7 %.

Anrikningen av anioner förklarar varför fettkulorna äro negativt laddade. Sannolikt är att även i andra fall det är ioner som anrikas på gränstorna. Detta är av betydelse då man skall förklara ett antal katalytiska och biologiska reaktioner.

Då fettemulsioner resp. suspensioner brytas vid omskakning beror detta åtminstone delvis på att fettkulornas skyddsskikt anrikas i skummet, varvid de utan skyddsskikt varande fettkulorna klibba samman. Då fettsuspensionerna eller emulsionerna brytas vid omrörning, torde detta bero därpå, att omrörningen förorsakar bildningen av elektriska potentialer som överföra ionerna i ejladdad form och denna är fettlöslig. Båda fenomenen kunna givetvis ske samtidigt.

#### Litteratur.

- 1) Sandelin, A. E., Maataloustiet. Aikakauskirja 11. 230, 1939.
- 2) Deutsch, D., Ber. d. d. chem. Ges. 60. 1036, 1927. Z. physik Chem. 136, 353, 1928.
- 3) Thiel, A., Z. f. Elektrochem. 35. 266, 1929.
- 4) Sandelin, A. E., Mejeritiet. Aikakauskirja 3, 104, 1941.
- 5) Sandelin, A. E., Mejeritiet. Aikakauskirja 5, 1, 1943.
- 6) Miller, E. J. och Bandemer, S. L., J. amer. chem. Soc. 49, 1686, 1927.
- 7) Freundlich, H., Kapillarchemie 4 Aufl. I. 133, 1930.
- 8) se Freundlich, H., Kapillarchemie, 4 Aufl. II, 219, 1932.
- 9) Eddy, W. G. och H. C., Ind. eng. Chem. 13, 1016, 1921.

## Iivaara nefelinbergart

(Kuusamo)

en ny råämneshas för industrien?

Av

H. Hausen, Åbo.

Innehåll. — Inledning. — Berggrunden i Iivaara fjäll i Kuusamo. — Nefelinen och dess utnyttjande. — Nefelinen som kaliråämne. — Lerjorden och dess tillgodogörande. — Kiselsyran som biprodukt. — Fosfatframställning. — Nefelinen för glas- och keramikändamål. — Litteratur.

Det rådande krisläget i Norden ifråga om råämneshasförörjningen för diverse industriella behov och för jordbruket har i vårt västra grannland frammanat initiativ, som avse att icke blott lindra detta vakuum, utan även att i viss mån göra landet oberoende av import. Härvid har man fått ty sig till råämneshas inom eget land, vilka måhända under normala förhållanden icke skulle påkallat någon uppmärksamhet.

Vad nu särskilt Finland med dess övervägande »granitiska» och så att säga »svårösliga» natur beträffar, ha vi ju länge levat och leva fortfarande i en kronisk kali-, kväve- och fosfatnöd. Även med avseende å metalltillgången har det artat sig ganska katastrofalt, ehuru landet dock har till förfogande en del mahmfyndigheter. I det dagliga livet har speciellt bristen på aluminium gjort sig kännbar, ty de förr så populära husgerådskärlen av denna lättmetall stå ju knappast mer att få i handeln.

För de tillämpade vetenskapernas män synes det nu vara en bjudande plikt att söka utrona varje möjlighet till ett utnyttjande av de naturtillgångar, som kunna tänkas stå till buds. Förf. vill inför detta tekniska forum framlägga en del synpunkter, som måhända vore värda att tagas under sakkunnig omprövning, vartill bland annat skulle höra diverse laboratorieförsök med naturligt råvara. Vidare krävdes en sakkunnig utredning över möjligheter till fabriksmässig framställning, desslikes nödiga kalkyler över ev. ekonomisk bärighet. Jag talar här enbart i egenskap av geolog och överlåter åt herrar fackmän på olika gebit att avgöra huruvida något positivt ur förslaget kan utvinnas.

Råämnet som här åsyftas är en egendomlig bergart, ijolit, vilken uppträder blott på en plats i vårt land. De tillgängliga mängderna äro dock i industriell mening obegränsade. Frågan gäller utvinning av kalihaltigt mineral, av kalialter, lerjord (och aluminium), kiselgel, fosfat och råämne för glas- och keramisk industri.

*Berggrunden i Iivaara fjäll i Kuusamo socken.*

Under mina resor i vårt lands östliga gränssområden har jag vid tre olika tillfällen kommit att besöka Iivaara fjäll, beläget i en sjörik ödemark, omkring 30 kilometer i sydostlig riktning från Kuusamo kyrkoby och knappt 20 kilometer från den nuv. ryska gränsen. Detta bergmassiv uppbygges, såsom geologerna redan länge varit på det klara med, av en egendomlig, den 'plutoniska' gruppen tillhörig bergart av påfallande natronbetoning med hänsyn till sin sammansättning, och okänd i övriga delar av vårt land, ja, tidigare även i andra länder. Den innehåller mineralen nefelin, pyroxen, titanit, iivaarit (titanjärngranat) samt apatit. Enligt uppgift finnes ock det sällsynta mineralet hackmanit i bergarten\*). *Wilhelm Ramsay*, som till först mer ingående undersökte bergarten (1891), kallade densamma ijolit, och detta namn har numera vunnit burskap i den vetenskapliga litteraturen. Mest anmärkningsvärt är, att bergarten trots sin delvis ljusa habitus saknar fältspat, men innehåller istället den nämnda nefelinen, vilken kan betraktas som ersättare för den förra beståndsdel. Nefelinen innehåller kali vid sidan av natron, något som närmare framgår ur nedanstående analyser.

Vad som i detta sammanhang förläna bergarten intresse är, dels att densamma innehåller ungefär 50 % nefelin, dels att detta mineral kan tänkas utgöra en källa för kalialterframställning, dels ock att lerjordhalten i detta alkali-alumosilikat kan tänkas bliva tillvaratagen. Men därtill kommer en så viktig omständighet, som att nefelinen till skillnad från fältspater och glimrar är lättlöslig i syror. Mineralet kan därför bliva föremål för sönderdelning i sina enklare beståndsdelar på ett bekvämare sätt än de vanliga kaliförande silikaten, låt vara att dessa senare äro rikare på kali än nefelinen.

Ijoliten eller nefelinbergarten i Iivaara upptäcktes år 1847 av den på sin tid kände pionjär-geologen i Finland *H. J. Holmberg* och identifierades av honom som en »nefelinsyenit». Denna be-

\*) *Hackmanit* motsv. till sammansättningen nefelin, men innehåller något svavel. Antr. först på Kola halvön.

nämning inbegriper ifråga om nu gällande nomenklatur för bergarterna, att typen skulle vara fältspatförande. Detta är likväl icke fallet, såsom sedermera professor *F. J. Wiik* genom en noggrann mikroskopisk undersökning kunde konstatera (1885), men väl fann han i bergarten de mineral, som redan tidigare angivits. Sommaren 1890 företog dåv. docenten *W. Ramsay* i sällskap med dr *V. Hackman* en resa till Iivaara för erhållande av större klarhet beträffande berggrundens sammansättning därstädes. De meddelanden som i anledning av nämnda undersökning sedermera lämnades, äro av stort intresse (1891).

Genom *Ramsays* och *Hackmans* senare företagna expeditioner till Chibinä-fjällen i centrum av Kola-halvön, där stora mängder av nefelinrika bergarter (bland annat just ijolit) upptäcktes, råkade Iivaara åter i det vetenskapliga intressets strålkastarljus. Sommaren 1894 företog *Hackman* en ny resa till fjället för insamlande av yttermera material av bergarten. Undersökning av sistnämnda omfattade jämväl mineralogiska och kemiska studier av de insamlade proven, varför den vetenskapliga världen härefter fick en något fylligare bild av det märkliga massivet och dess sammansättning. — Stuffer av ijoliten tillverkades sedermera på platsen i hundradetal och spriddes efter hand till de geologiska muséerna världen runt.

Första gången jag i början av 1930-talet besökte fjället, slog det mig emellertid, vilken mot verkligheten avvikande bild jag enbart på grund av beskrivningarna gjort mig av de dominerande bergartens utseende. Medan *Hackman* säger, att bergarten är »im Ganzen recht gleichmässig und einförmig in bezug auf Mineralzusammensetzung, Korn und Struktur», fann jag vid mina vandringar härs och tvärs över de ganska väl blottade krönpartierna av fjället, att berggrunden mestadels är synnerligen inhomogen, i det att nefelinrika sliror oregelbundet omväxla med sådana, som äro rika på pyroxen (och iivaarit). Det hela erinrar snarare om aspekten hos de i urberget så vanliga »migmatiterna» — blandningsbergarterna. Mig föreföll som skulle det vara en ganska enkel sak att redan medels handskrädning avskilja tämligen rena massor av nefelin.

Så vitt jag kan finna, är det vanskligt att uppställa en bestämd »typ», vars utseende kunde åskådliggöras blott medels en vanlig handstuff, detta om man frånser vissa randpartier av ijolitområdet, där mera jämn- och finkorniga avarter äro förhanden. Dessliques synes det mig vara något förhastat, att på basen av en eller ett par silikatanalyser härstammande från mindre stuffprov, söka angiva bergartens bauschala sammansättning. För ett slutgiltigt bedömande av bergartens beskaffenhet genom stora volymer av fjällets berggrund är det därför av nöden att företaga jordrymningar och sprängningar samt att underkasta verkligt tekniska prov förnyade analyser.

Iivaara höjer sig som redan nämnt tämligen isolerat ur den skogiga och sjörika ödemark, som här bildar en del av Maanselkä vattendelaren mellan Bottniska viken och Ishavet. Iijokis källor befinna sig på fjället. Krönets höjd över den närbelägna sjön Iijärvi är enligt mätningar utförda av sedermera prof. *J. Castrén* 216 meter, höjden över havet 465 meter. Med Ahvenvaara och Penikkavaara bildar Iivaara ett enda bergkomplex av inemot 5 kv. kilometers omfattning. NV:-, V:- och SV:sidorna äro branta, åt övriga håll har man mera jämna doseringar. Moränbeklädningen är ojämn. Medan krönpartierna och de branta sluttningarna äro tämligen naken berggrund, finner man i övrigt terrängen grusklädd och skogbevuxen. De lägre, omgivande markerna bestå såvitt underlaget är synligt, av graniter och kristallina skiffrar tillhörande det äldre urberget. Det är uppenbart, att ijolitmassan liksom slagit hål på det senare och stelnat som ett väl avgränsat massiv — som en främmande materiel av hos oss sällsynta kemiska och mineralogiska särdrag.

I avsknad av tekniska prover av ijoliten och av därpå grundade kvantitativa analyser är jag — för att kunna bringa en föreställning om de väsentliga beståndsdelarnas inbördes proportioner — här i tillfälle anföra blott några äldre stuffanalyser av denna bergart:

	I	II	III	IV
SiO <sub>2</sub> .....	43,70	42,07	43,02	42,79 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19,77	18,68	24,63	19,89 »
TiO <sub>2</sub> .....	19,77	18,68	24,63	19,89 »
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	3,35	1,68	3,59	4,39 »
FeO .....	3,47	4,30	2,17	2,33 »
MnO .....	sp.	0,37	sp.	0,41 »
CaO .....	10,30	10,83	5,47	11,76 »
MgO .....	3,94	3,53	1,96	1,87 »
Na <sub>2</sub> O .....	9,78	11,00	14,81	9,31 »
K <sub>2</sub> O .....	2,87	1,87	2,99	1,67 »
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	1,34	2,44	0,70	1,70 »
H <sub>2</sub> O .....	0,89	1,20	—	0,99 »
CO <sub>2</sub> .....	—	0,60	—	— »
	100,30	99,66	99,97	98,81 %

I — medelkornig ijolit från krönets av Iivaara. Anal. *Naima Sahlbom*.

II — finkornig ijolit, V sidan. Anal. *Naima Sahlbom*.

III — nefelinrik slira i medelk. ijolit. Anal. *A. Zölliacus*.

IV — medelk. ijolit. Iivaara. Anal. *H. Berghell*.

Den relativt låga SiO<sub>2</sub>-halten säger oss genast, att vi ha att göra med en fältspatfri bergart, och att dess ersättare — nefelinen — innehåller vida mindre av detta ämne, medan å andra sidan mineralet är rikare på lerjord än fältspat. Natronhalten i bergarten är likaså mycket framträdande, beroende på den ymniga närvaron av det nämnda Na-Al-silikatet. K-halten gömmer sig, som av analyserna nedtill framgår, dessliques i nefel-

linen. Den icke oväsentliga fosforhalten härrör från apatiten, som i bergarten torde vara nära sammanvuxen med nefelinen, men som dock utgör en mer tillbakaträdande (accessorisk) beståndsdel.

*Nefelinen och dess exploatering.*

Såsom redan inledningsvis blivit omnämnt, är nefelinen ifråga om relativ mängd det mest dominerande mineralet i ijoliten. Tillika är det (vid sidan av apatiten) det mest lösliga av bergartens komponenter.

Av den lilla mängd ijolit som på vårt institut stått mig till förfogande, har med benäget bistånd av kollegan prof. *G. Pehrman* nefelin isolerats medelst tunga vätskor. Det sålunda erhållna lilla kvantum har därpå underkastats kemisk analys på Åbo Akademis kemiska inrättning. Värdena anföras nedan. Därutöver upptages två analyser av äldre datum av Iivaara nefelin, vartill fogas en sammanställning av de värden, som erhållits genom beräkning ur en ijolitanalys. — Av vikt vore att utgå från nefelinmaterial erhållet ur ett större bergartskvantum, än vad tills dato varit fallet.

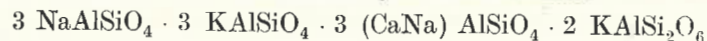
*Nefelin, ijolit från Iivaara*

	I	II	III	IV
SiO <sub>2</sub> .....	40,78 %	42,60 %	43,98 %	41,87 %
TiO <sub>2</sub> .....	0,19 »	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	32,75 »	33,45 »	34,97 »	35,26 »
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	1,19 »	—	—	—
FeO .....	0,44 »	1,36 »	—	—
CaO .....	0,59 »	0,30 »	0,36 »	—
MgO .....	0,15 »	0,28 »	—	—
Na <sub>2</sub> O .....	15,19 »	15,54 »	16,76 »	18,59 »
K <sub>2</sub> O .....	5,64 »	5,90 »	3,83 »	4,04 »
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,26 »	—	—	—
H <sub>2</sub> O .....	2,87 »	0,87 »	—	—
	100,05 %	100,43 %	99,86 %	99,76 %

- I. Anal. *I. Jaatinen* och *A. Ringbom* 1945
- II. Anal. *A. Thoreld* (*A. E. Nordenskiöld* 1863).
- III. Anal. *Hugo Berghell* (*V. Hackman* 1899).
- IV. Ber. ur ijolitanalys (*V. Hackman* 1899).

Nefelinens spec. vikt är 2,63—2,65.

Jämför man de anförda värdena med dem av nefelinanalyser från olika trakter av världen, finner man i allmänhet ganska samstämmiga värden även vad kalihalten beträffar. I Kola-bergarternas nefelin är den till synes dock en aning högre. Enligt *S. Hillebrands* uppfattning utgöres nefelinen av en isomorf blandning av icke mindre än fyra olika silikat:



Den ur analyserna beräknade mängden nefelin belöper sig enligt *V. Hackman* till omkr. 50 %. Det är dock fortfarande ovisst, om siffran motsvarar medelhalten i bergarten. I varje händelse synes det föreligga en möjlighet att medelst handskrädning betydligt höja detta procenttal.

En separation av nefelinen från de övriga beståndsdelarna kan tänkas försiggå på olika sätt. På elektromagnetisk väg skulle väl de mörka mineralen som innehålla järn (pyroxen, iivarit) kunna avlägsnas, varvid utom nefelinen även titaniten och apatiten stannade kvar. De två senare avskiljdes sedan från nefelinen genom vaskning. För separation av titaniten från den värdefulla apatiten återstode en förnyad vaskning, alldenstund differensen i spec. vikt mellan dem dock ej är så obetydlig. — Gynnsammare vore väl ett flotationsförfarande, som räddade över nefelinen plus apatiten uti ett och samma koncentrat, varur de två mineralen åtskiljdes genom vaskning.

Vid detta resonemang beträffande nefelinen som råämne böra de väldiga mängderna av bergart i fjället beaktas som brytnings-tekniskt kunna tänkas komma ifråga. En årlig utvinning av t. ex. 100.000 ton bergart skulle avgiva ca hälften nefelinvara, och i denna skulle fosfatmängden stiga till (teoretiskt) över 4.000 ton.

*Nefelinen som kaliråämne. \*)*

I det föregående har redan framhållits, dels att nefelinen är relativt löslig i syror, dels att den innehåller beaktansvärda mängder av kali vid sidan av natronhalten. Detta aktualiserar frågan om nefelinens användning för konstgödslingsändamål.

Ifråga om Iivaara äro vi dock ej i den lyckliga belägenheten, som fallet är med mineralindustrien på Kola halvön, att dels en av naturen själv anrikad vara står till buds (nefelinsand), dels att nefelinen är en viktig biprodukt vid apatitutvinningen. Hos oss måste vi räkna med nefelinen som h u v u d m i n e r a l e t vid exploateringen av ijoliten. Frågan blir därför, om separationen på ett ekonomiskt sätt skall kunna genomföras, samt om en vidare förarbetning av koncentratet ev. kan tänkas ändamålsenlig.

Det blir till synes nödvändigt att få till stånd en flerämnesproduktion ur nefelinmaterial, vilken förf. nedan skall söka att skissera upp.

\*) Jag skall i detta sammanhang icke gå in på något referat av det vidlyftiga frågekomplexet om silikatkalits utvinning ur berggrunden, närmast ur fältspat, graniter och kali-leptiter, ehuru detsamma i viss mån kunde tjäna som bakgrund till det resonemang som här närmare utvecklas. Jag nöjer mig med att hänvisa till skrifter i ämnet av *O. Aschan* (1911), av *L. H. Borgström* (1914), samt av *B. Askund* (1929). Även en skrift av *B. Aarnio* (1934) är i detta fall av intresse.

Vi göra därvid början med nefelinen som kaliråvara.

Tänka vi oss ett rent nefelinkoncentrat, vilket skulle komma till användning som gödslingsämne i form av mineralmjöl, finna vi att detsamma innehåller  $K_2O = c:a 5\%$  (medeltal). I och för sig är detta värde inte så anmärkningsvärt, men mineralet är som framhållits, lättlösligt i syror, uppenbarligen även i humussyror. I varje fall hava gödslingsförsök på växtodlingar visat, att nefelin som gödslingsmedel icke är utan effekt.

Redan för åtskilliga år sedan hade man i Sundsvallstrakten i Sverige (*B. Asklund* 1929) utnyttjat den på Alnön uppträdande nefelinsyeniten i förmalet tillstånd för dylikt ändamål. Bergarten innehåller  $2,38\%$   $K_2O$ , varvid dock är att observera, att endast  $1,07\%$  faller på nefelinen, och följaktligen representerar den lättlösliga delen. Gödslingsförsöken utföllo emellertid positivt, i det bergartsmjölet till synes upplöses i för växterna tillgänglig form under atmosfäriernas inflytande. Den yppiga landvegetationen på Alnön talar i samma riktning.

Även i Sovjet har man fäst sig vid nefelinbergarternas benägenhet för upplösning i jorden samt inverkan på växterna, och detta redan vid en tidpunkt (1923), innan ännu Kola halvöns väldiga resurser av nefelin blivit till fullo uppskattade.

Dessa nefelintillgångar på Kola framträdde dels som ren nefelinsand vid den östra stranden av Imandra sjön tätt intill Murmanbanan, dels i en ijolit-urtit bergart uppe i Chibinäfjällen, där även de berömda apatitlagren finnas. Sandförekomsterna ha närmare undersökts av prof. *P. A. Borissov* (1929). Utom att naturprodukten här är ren, är dess utvinning av enklast tänkbara slag, och därjämte äro transportförhållandena gynnsamma, låt vara att det är lång väg till större konsumtionscentra. Vid stationen Loukhi (Murmanbanan), där ett experimentalfält för växtodling är beläget, har man under tre års tid gjort försök med Imandra nefelinsand på myrodlingar, och resultaten hava utfallit gynnsamt. Analoga försök hava ägt rum även invid Timirjaseffs Agrikulturakademi i Moskva under prof. *Prjanschnikoffs* ledning. Även här har man fått bevis på nefelinens gödslingsförmåga.

Ett förslag att använda Iivaara nefelin i naturligt tillstånd (som koncentrat) för dylika ändamål, alltså i *egenskap* av kaliumämne skulle likväl kunna uppväcka betänkligheter, dels av den anledningen, att det här ju i själva verket är fråga om ett ganska magert gödslingsämne, dels att det skulle bli långa transportvägar till alla större jordbruksbygder med ty åtföljande kostsamma frakter, låt vara att vi leva under en kalikris. Med hänsyn därtill uppställer sig frågan om nefelinens *fördling*.

En dylik tanke kan synas befogad även med avseende på att samtidigt även andra ämnen ur nefelinen kunna isoleras, nämligen lerjorden och kiselsyran.

Vid nefelinens upplösning i mineralsyror får man som bekant en kiselgallert, som avskiljes, varpå alkalierna och lerjorden bilda lösliga salter.

Den syra som härvidlag närmast kunde tänkas komma till användning, är väl svavelsyra, ty i vårt land råder ju ingen brist på sulfidmineral. Ur den svavelsura lösningen skulle, sedan kiselsyran avskiljts, kunna utvinnas alun, vilken sistnämnda produkt efter upphettning i autoklav sönderdelas, varvid utfaller basiskt aluminiumsulfat. Man ägde härigenom möjlighet att få aluminiumsulfat och alkalisulfater åtskilda.

Även ett termiskt förfarande voro tänkbart i enlighet med det som tillämpas i Dnjepropetrowsk i Sovjet med Kola-nefelin som utgångsmaterial. Denna process avser dock närmast framställning av aluminiumoxid och metalliskt aluminium, varför den omnämnes närmare i det följande.

Om den s. k. *Hultman'ska* processen med dess uppslutning genom användande av surt ammoniumsulfat skall i det följande likaledes sägas några ord.

Dylika operationer skulle givetvis ej ha något direkt samband med exploateringen på platsen i Iivaara, som närmast avsåge utvinnandet av rent nefelinkoncentrat samt dettas ev. förmalning. En sådan separation är oundgänglig redan med hänsyn till de långa transportvägarna från fyndigheten.

#### *Lerjordens avskiljande och Al-metallens fabrikation*

ävensom framställningen av den åtrådda industriprodukten  $aluminiumsulfat (Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O)$  bilda även viktiga problem, som länge sysselsatt fackmännen (se litt.) när det gällt att komma åt de betydande mängder därav, vilka gömma sig i urbergets silikatmineral, ävensom i de nordiska lerorna. Stode dylika råämneskällor både i tekniskt och ekonomiskt avseende till buds, bleve man här i Norden i mindre grad beroende av den bauxitiska importvaran, som visserligen före kriget ställde sig mycket billig, men som i varje fall utgör en för de nordiska länderna okontrollerbar tillgång, något som krigsårens nödläge eftertryckligt låtit oss erfara.

Långt före kristiderna hade man sålunda i vårt västra grannland sysslat med försök att utvinna lerjord och aluminium ur de vanliga fältspatrika bergarterna (leptiterna). Enligt den s. k. *Hultman'ska* metoden uppslutes det förmalade mineraliska råämnet efter försiggången kalcinering med surt ammoniumsulfat. Den erhållna lösningen avkyles och en fällning av ammoniumalun uppkommer, som i kokare upphettas till  $180$  grader. Saltet sönderdelas därvid i olösligt, basiskt aluminiumsulfat och i lätt-

lösligt, surt ammoniumsulfat jämte alkalisulfater. Det basiska sulfatet uppsamlas, torkas och kalcineras, varvid erhålles ren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Det återvunna ammoniumsulfatet skiljes från alkalierna, som bilda en värdefull produkt.

I nyaste tid har man likaledes i Sverige begynt framställa lerjord och därur met. aluminium med silikatet *andalusit* som utgångsmaterial. För smältelektrolysen begagnas märkligt nog syntetisk kryolit, erhållen genom tillblandning av flusspat och soda till sand (Svenska Aloxidverken, Kubikenborg vid Sundsvall). Andalusiten tages från Bolidens malmfyndighet i Västerbotten, där mineralet förekommer i anmärkningsvärd mängd.

Vad nu *nefelinen* beträffar, har man i Sovjet på sistone gått in för följande process, tillämpad vid aluminiumverken i Dnjepropetrowsk i Sydryssland med Kola-nefelinen som utgångsmaterial.

Mineralmjölet blandas med kalk och smältes till klinker. Denna innehåller då dels kalciumsilikat, dels alkalialuminat. Produkten förmales och behandlas med sodalösning, varvid aluminatet upplöses. Denna lösning upphettas sedan i autoklav under tryck tillsammans med kalk. Härvid avskiljes kisel syran som Ca-silikat. Därpå införes i aluminatlösningen  $\text{CO}_2$ , varigenom Al-hydratet erhålles, medan alkalierna tagas till vara för sig som karbonat.

Måhända vore ett dylikt tillvägagångssätt att rekommendera även för Iivaara-nefelinen, varvid Al-hydrat och alkalialter utvunnes. Al-hydratet överfördes sedan i oxid, som i sin tur gäve Al-sulfat, en viktig industriprodukt, ävensom metalliskt aluminium.\*) —

En annan utväg vore måhända att tillgripa uppslutning med klorvätesyra, ehuru detta ämne givetvis förutsätter tillgång till koksalt i landet. Man finge då som första produkt en lösning av Al- och alkaliklorider, varjämte  $\text{SiO}_2$  som gel utfülle. Ur den kvarblivna kloridlösningen kunde saltsyran ev. återvinnas antingen efter elektrolys eller genom behandling med svavel-syra. Alkalierna finge man då i form av lösta klorider och sulfater. Vidare gäve processen Ca-sulfat.

Slutligen kan man tänka sig uppslutning av nefelinen med ättiksyra, ett tillvägagångssätt, som även använts i Sovjet. Man erhåller då liksom i föregående fall kiselgel, därtill ett basiskt Al-acetat, som kalcineras, varvid produkten Al-oxid blir slutresultatet, medan alkalierna som acetater stanna i lösning.

\*) I detta preliminära skede av diskussionen förutsattes dock ingen aluminiumframställning ur Iivaara-nefelinen.

### *Kiselsyrans tillvaratagande*

är ju ett viktigt moment vid nefelinens uppslutning med syror. Kiselgel finge en vidsträckt användning i industrien dels som adsorptionsmedel, dels som katalysatormassa. Den kan även tänkas bliva en viktig exportprodukt. — Nefelinen innehåller visserligen ej så rikligt med  $\text{SiO}_2$  som t. ex. graniternas fältspater eller bergarterna som sådana, utan ligger halten i trakten av 42—44 %. Men i stället är ju detta mineral som vi funnit, lättlösligt i de flesta syror. Särskilt i Sovjet synes man göra sig stora förhoppningar på erhållandet av kiselgel ur Kola-nefelinen, och förråden därav äro obegränsade.

### *För fosfatframställningen*

komme den uti ijoliten ingående halten av apatit (trikalciumfosfat) i och för sig knappast ifråga. I detta hänseende står bergarten i skarpaste motsats till de närbesläktade bergarterna på Kola i Chibinå-massivet, där som bekant världens största koncentrationer av apatit (vid sidan av nefelin) äro förhanden.

I den händelse en separation av nefelinen ur ijolitmassan i Iivaara komme på tal, kunde man tänka sig antingen, att apatiten såsom varande ett relativt tungt mineral (spec. vikt = 3,2) vid våtanrikning av nefelinen följde med de övriga tyngre mineralen i avfallet, eller ock att man med något lämpligt flotationsförfarande kunde bärga apatiten över till nefelinkoncentratet. Ur detta skulle sedan via våtanrikning måhända ett särskilt apatitkoncentrat kunna erhållas.

Apatiten bleve sålunda en biprodukt, visserligen ej betydande, såsom tidigare redan framhållits (jfr ovan sid. 73!), men den vore dock ett välkommet tillskott i vårt på fosfater utblottade land.

I en blandning av nefelin och apatit skulle halten av det senare mineralet stiga till ca 8 %.

Finlands berggrund innehåller tyvärr inga som helst koncentrationer av apatit, ens i sådan grad, att ett flotationsförfarande enbart på detta mineral skulle kunna komma ifråga, ehuru å andra sidan apatiten är vitt utbrett i berggrunden såsom en tillfällig (accessorisk) beståndsdel. I Sverige har man gått in för en apatitseparation ur landets fosforrika järnmalmer i Grängesberg, Gällivare och Kiruna, där på var sin ort ett flotationsverk uppförts. Även i Sydnorge stå vissa pegmatiter i det hänseendet till disposition (Ödegården, Bamle).

Ijoliten i Iivaara för alltså apatit, visserligen accessoriskt, men dock i ett sådant mineralogiskt samband, att dess utvinnande kan tänkas falla inom möjligheternas gränser. Mot en årlig brytning av ca 100.000 ton ijolit skulle man som sagt kunna räkna med ett utbyte av apatit till omkr. 4000 ton.

Detta är ju visserligen ej någon stor kvantitet, men i gengäld är råämnet ijolite tillstädes i obegränsad mängd, och därtill kommer, att denna fosfatutvinning inginge som endast ett led i en mångämnesframställning.

#### Glas- och keramik-industrien

skulle i ijoliten och i nefelinen utan tvivel finna användbara råämnen, ehuru man beträffande dylika förhoppningar ännu icke kan stöda sig på några laboratorieförsök, som i vårt land skulle blivit utförda. Däremot har man i utlandet tid efter annan tagit itu med magmabergarters — särskilt de alkalirika res — användning för ovan antydda ändamål.

Sålunda har i Tyskland sedan en längre tid tillbaka denna fråga varit aktuell, såsom fackpressen vet förmåla (*Braun, Granigg, Lehmann, Motschmann*). För ett antal år sedan ha bröderna *Motschmann* (1932) offentliggjort en intressant redogörelse över problemet, främst syftande till ett intimare samarbete mellan geologer och männen av glas- och keramiska industrien. Härigenom skulle magmabergarters användning komma till sin rätt, icke blott för byggnadsändamål, utan ock för nu nämnda industrigrenar.

Utrymmet förbjuder att här ingå på några detaljer, men väl må i detta sammanhang påpekas, att särskilt de alkalirika fonoliterna (innehållande nefelin) i Tyskland befunnits lämpliga för glasindustrin. Vidare har *W. W. Warghin* (1929) på Keramiska institutet i Moskva utfört försök med nefelinsyeniter och med nefelin från Kola och kommit till gynnsamma resultat. Nefelingslasen äro visserligen ej vita, utan gröna, och lämpa sig därför främst till flaskfabrikation, men de ha särskilda företräden framom andra glassorter, vilka framställas enligt den vanliga och betydligt dyrare soda eller sulfatmetoden. Nefelinsand i blandning med en ytterst ringa tillsats av sulfat och med kisel-sand ger en mycket lämplig sats för glassmältningen.

Nyttjar man alltså nefelinkoncentratet från Iivaara för dylikt ändamål, är järnhalten med säkerhet — såsom av analyserna ovan (sid. 72) framgår — ytterst obetydlig, förutsatt att separationsförfarandet klanderfritt genomförs.

Vid framställningen av keramiska massor kan nefelinen med fördel ersätta fältspaten. Detta sistnämnda material är i allmänhet i naturen icke i sådan ymnighet förhanden i mer koncentrerad form (pegmatiter), att det alltid vore att räkna med. Däremot skulle det finnas mer än tillräckligt av Iivaara nefelin.

Såsom vi av ovanstående korta exposé funnit, är det en högst märklig bergart vårt land förfogar över i det i Kuusamo befintliga Iivaara berg. På basen av där uppträdande råämne kunde en mångsidig kemisk industri tänkas uppbyggd erinrande om den, som under senare decennier vuxit fram i centrum av Kola halvön.

Den geografiska belägenheten är dock till synes ett svårt handicap, såsom kommunikationsförhållandena fortfarande ligga till. Från närmaste järnvägsstation — Taivalkoski — är fågelvägen omkr. 70 kilometer, utmed landsvägen från samma ort över 100 kilometer. En förlängning av banan till Kuusamo skulle dock avsevärt förkorta vägen (till ca 30 kilometer). Kola-industrien är ett manande föredöme: genom Murmanbanans tillkomst har densamma slagartat möjliggjorts.

\*

Till prof. *Anders Ringbom*, varmed jag diskuterat ovan skisserade problem, får jag härmed uttala mitt tack för visat intresse.

Geologisk-mineralogiska institutet,  
Åbo akademi.

#### Litteratur.

- Aarnio, B.*, Über die Einwirkung der Gesteinsarten auf die Pflanzennährstoffe des Naturbodens. Maatalouskoelaitoksen Maatutkimusosasto. Agrogeologia julkaisuja. N:o 35. Hels. 1934.
- Aschan, O.*, Kalihaltens tillgodgörande i rapakivi- och pegmatitgranit. Bidrag till Kännedom af Finlands Natur och Folk. Bd 72. N:o 3. Helsingf. 1911.
- Asklund, B.*, Kalirika bergarter inom södra och mellersta Sverige jämte en kort översikt av den svenska experimentalverksamheten för framställning av kaligödselmedel. Sveriges geol. undersökn. Ser. C. N:o 354. Stockh. 1929.
- Borgström, L. H.*, Den nuvarande ståndpunkten af frågan om kaliutvinning ur silikat. Finske Kemistsamfundets meddelanden n:o 23. Helsingf. 1914.
- Borissov, P. A.*, Deposits of Nepheline Sands in the Kola Peninsula (på ryska med eng. resumé). U. S. S. R. Scient. Technical Dept. N:o 297. Transactions of the Institute for Exploration of the North. N:o 44. Moscow 1929.
- Fersmann, A.*, Apatito-nefelinovaja problema Chibisnkich Tundr. Materialy po chimisatzii narodnavo chosjaistva SSSR. Vypussk V. Leningrad 1929.
- — — Neue Mineralrohstoffe (Apetit und Nephelin). Internationale Bergwirtschaft u. Bergtechnik. Jahrg. 25. 1932.
- Hackman, V.*, Neue Mitteilungen über das Ijolitmassin in Kuusamo. Bulletin de la Comm. géol. de Finlande. N:o 11. Helsingf. 1899.
- Holmberg, H. J.*, Materialier till Finlands geognosi. Helsingf. 1858.
- Motschmann, H.* und *Motschmann, E.*, Deutsche Eruptivgesteine als Rohstoffe der Glas- und keramischen Industrie. Zeitschr. für prakt. Geologie. Jahrg. 40. Heft 11. Halle 1932.
- Nordenskiöld, A. E.*, Beskrifning öfver de i Finland funna Mineraler. 2 upplagan. Helsingf. 1863.
- Ramsay, W.* und *Berghell, H.*, Das Gestein von Iivaara in Finnland. Geol. Fören. i Stockholm förhandl. Bd XIII. Stockh. 1891.
- Talvitie, Y.*, Alumiini ja alumiiniyhdisteet maamme taloudessa. Tekn. Aikakauslehti. N:o 3. Hels. 1944.
- Warghin, W. W.*, Primenjenie nefelinovykh syenitov Murnana y steklodjelii. Trudy Gos. Issled. Keramitsch. Instituta. Vypussk 15. Moskva 1929.
- Wäik, F. J.*, Undersökning af eläolitsyenit från Iivaara i Kuusamo. Översigt af Finska Vetenskaps-societetens Förhandlingar. Bd XXX. Helsingf. 1885.

**KEMIKALIER**

**OCH**

**RÅVAROR**

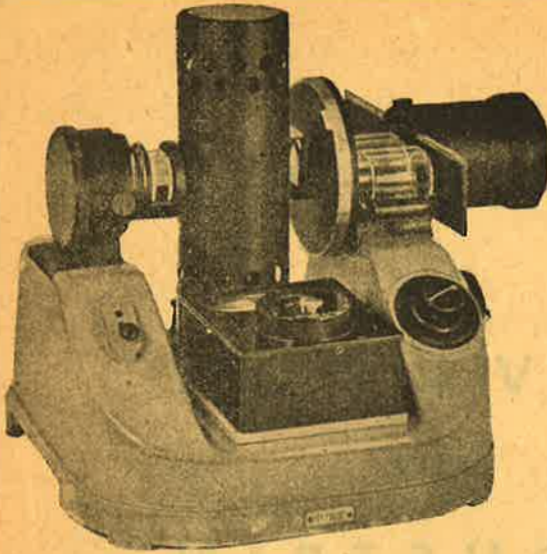
**FÖR**

**INDUSTRIN**



**BANG & CO AKTIEBOLAG**

**HELSINGFORS**



**HILGER** - FOTOCCELL  
KOLORIMETER

som GENERALREPRESENTANT för  
**ADAM HILGER LTD, London**

leverera vi förstklassiga  
**polarimetrar**      **kolorimetrar**  
**spektrografer**    **refraktometrar**



**HAVULINNA Oy**

Helsingfors - Berggatan 16 A Telefon 61456 (växel)