LIV årg. 1945 N:o 3—4 LIV vuosik.

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN

SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA

INNEHÅLL:

SISÄLTÖ:

HELSINGFORS — HELSINKI
FINLAND — SUOMI

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN

SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA

LIV årg. 1945 N:o 3—4 LIV vuosik.

INNEHÅLL:

SISÄLTÖ

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura

Kokous — Möte.

18. IV. 1945.

§ 1. Ordföranden hälsade den inbjudna föredragaren, byrådirektör G. Rengman från Stockholm, välkommen liksom även de övriga inbjudna.

§ 2. I enlighet med styrelsens förslag beslöts att byrådirektör Rengmans donation stor mk 50,000: — skulle utdelas i form av två stipendier à mk, 25,000: — vilka omedelbart skulle anslås lediga att ansökas.

§ 3. Kemiska Sällskapet i Åbo hade på sitt möte den 16 mars invalt följande nya medlemmar: dipl.ingeniörerna Wittorio M. Casagrande, Holger Göransson, Kurt B. Reims,

Elis Rafael Wirta och fil.kand. Max-Åke Lagerbohm samt som extra medlem dipl.ing. Karl Erik Svanström, samtliga föreslagna av. prof. P. Ekwall och fil.mag. Folke Sundman. I enlighet med Kemiska Sällskapets stadgar underställdes invalet samfundets godkännande och beslöt samfundet invälja de ovanstående personerna liksom även dipl.ing. Torsten Frejman, föreslagen av professorerna Qvist och Aspelund.

§ 4. Byrådirektör G. Rengman höll härefter ett föredrag om *Tullverkets kemiska huvudlaboratorium i Stockholm och några tullkemiska spörsmål.* Ordföranden framförde samfundets tack till föredragaren.

§ 5. Dr A. Sirén redogjorde härefter för *framställningen av torrelement* och demonstrerade i samband härmed halvfabrikat och ritningar.

Ordföranden framförde samfundets tack.

Möte — Kokous.

24. X. 1945.

§ 1. Ordföranden hälsade samfundets inbjudna föredragare prof. Bror Holmberg från Stockholm välkommen samt likaså medlemmarna från de inbjudna föreningarna.

§ 2. Ordföranden redogjorde för planerna på en gemensam nordisk kemisk tidskrift och enligt styrelsens förslag utsågos prof. K. Buch och prof. J. Palmén att representera samfundet i en kommitté som från Suomalaisten Kemistien Seuras och Finska Kemistsamfundets sida skall behandla denna sak.

§ 3. Prof. Bror Holmberg, Stockholm höll härefter ett föredrag om *granlignin*, av vilket ett autoreferat kommer att ingå i Meddelandena. I anledning av föredraget yttrade sig ing. R. v. Konow och föredragshållaren. Ordföranden framförde samfundets tack till föredragaren.

Möte — Kokous.

22. XI. 1945.

§ 1. Med enhälligt förord av styrelsen invaldes fil.mag. Jucca Fedosow till medlem föreslagen av prof. Simons och mag Ojala.

§ 2. Sekreteraren meddelade att samfundet genom ordföranden och sekreteraren lyckönskat prof. Virtanen i anledning av att han erhållit Nobelpriset i kemi, vidare att samfundet genom en blomsterfond uppvaktat vid fil.dr Gösta Hartwalls begravning samt att Kemiska Centralförbundets »Tiedoituksia» under 1946 kosta 350: — mk, men att samfundets medlemmar erhålla 50 % rabatt. Prenumerationer kunna ske antingen direkt eller genom samfundets kassör.

§ 3. Prof. L. Simons höll ett föredrag om *»atomenergin och dess utnyttjande»*. Ett autoreferat av föredraget kommer att ingå i Meddelandena. I anledning av detsamma uppstod en livlig diskussion i vilken deltogo herrar Östling, Wahl, Palmén, Smedslund, Stenius, Lassenius, Nybergh och föredragen.

Årsmöte — Vuosikokous.

17. XII. 1945.

§ 1. Till medlemmar av samfundets styrelse för år 1946 utsågs: dr C. W. Chydenius, ordförande, dr Erik Ehnrooth, viceordförande, fil.mag. O. Ojala, sekreterare, ing. R. Holmström, dr B. Nybergh, dr T. Smedslund, fil.mag R. Waller samt prof. K. Buch och prof. L. Simons vilka enligt § 6 i stadgarna kvarstå som medlemmar av styrelsen. Till redaktör utsågs sekreteraren, till kassaförvaltare fil.mag. C. Fogelberg samt till arkivarie ing. A. Grönvik. Till revisorer valdes fil.mag. A. Backman och ing. S. Petander med fil.mag. Å. Stenius som suppleant.

Budgeten fastställdes i enlighet med styrelsens förslag.

Medlemsavgiften fastställdes till 150: — mk resp. 100: — mk för medlemmar av Kemiska Sällskapet i Åbo. Mötesdagarna fastställdes till om möjligt andra onsdagen i de i stadgarna förutsatta månaderna.

§ 2. På enhälligt förslag av styrelsen tilldelades fil.dr T. Enkvist priset ur bergsrådet Alfthans fond för hans uppsatser om organiska katalysatorer. På styrelsens förslag beslöts att den i § 2 i stadgarna för fonden i fråga nämnda möjligheten att vart tionde år, räknat från december 1935, vidtaga ändringar i prisens storlek och antal icke skulle föranleda någon åtgärd då fondens finanser icke tillåta detta.

§ 3. Dr H. Karström höll ett föredrag över ämnet *»En överblick av prof. A. I. Virtanens med årets Nobelpris belönade undersökningar»*. I anledningar föredraget yttrade sig. prof. Ehrnrooth och föredragaren. Ordföranden framförde samfundets tack till föredragaren.

§ 4. Under det efterföljande samkvämet uppförde medlemmar av Kemistklubben ett spex »Elementarromantik», vilket belönades med varma applåder.

Kemiska Sällskapet i Åbo. — Turun Kemistiseura.

Möte — Kokous.

7. V. 1945.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo möte den 7 maj 1945 kl. 20.00 i Åbo Akademis Kemiska Auditorium. Närvarande voro 21 medlemmar och 2 studerande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av ordföranden, dipl.ing. Erik Rajalin.

§ 1. Ordföranden förklarade mötet öppnat och hälsade de närvarande välkomna.

§ 2. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.

§ 3. Till Sällskapets sekreterare efter fil.mag. Folke Sundman, som anhållit om befrielse på grund av bortflyttning från orten, valdes fil.kand. Gustav-Adolf Holmberg.

§ 4. Ordföranden meddelade, att Sällskapet på professor Ekwalls initiativ stått i kontakt med Finska Kemistsamfundet i Helsingfors i och för inbjudanden av en gemensam föredragshållare från Sverige. Dessa planer torde icke förverkligas förrän nästa höst.

§ 5. På grund av att Kemiska Sällskapets möte vid tvenne tillfällen kolliderat med andra specialföreningars föreslog prof. Ekwall, att Sällskapets sekreterare skulle åläggas upprätthålla förbindelse med sekreterarna i de övriga föreningarna. Ett annat förslag, av prof. Pehrman, gick ut på att överenskomma med de andra föreningarna om att till Akademiens kansli i god tid meddela om tidpunkten för planerade möten. Styrelsen gavs i uppdrag att lösa frågan.

§ 6. Docenten Adolf Metzger höll ett med färgbilder och diagram illustrerat föredrag om *de geokemiska förhållandena inom Pargasområdet.*

Efter en kort översikt över berggrundens sammansättning belystes närmare de kemiska elementens fördelning och vandring. Härvid fäste föredragshållaren främst uppmärksamheten vid den roll omsättningarna och reaktionerna mellan järn- och magnesiumrika mineral och aluminiumrika sådana spelat för berggrundens granitisering. Vid reaktionen mellan glimmermineral och lerjord frigöres ansenliga mängder alkalier, främst kali. Dessa alkalier ingå i kalifältspater. Deras bildning försiggick vid så hög temperatur att den ledde till en allmän smältprocess, den s. k. palingenesen, vilken i sista hand blev orsaken till bildningen av den kalibetonade granit, vilken uppbygger stora områden inom vår skärgård. De med denna smältprocess frigjorda lättflyktiga beståndsdelarna, främst vatten, klor, fluor och fosfor återfinnas i de vackra kontaktmineralen i Pargaskalkstenen. Denna palingena granit har dock icke kunnat frambringa malmer som urgraniten i andra delar av svekofenniderna.

I anledning av föredraget yttrade sig prof. Hausen samt föredragshållaren. Ordföranden framförde Sällskapets tack för det intressanta föredraget.

In fidem:

Folke Sundman.

Möte — Kokous.

22. X. 1945.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo möte den 22 oktober 1945 kl. 20.00 i Åbo Akademis Kemiska Auditorium. Närvarande voro 14 medlemmar, 12 studerande vid Åbo Akademi och 2 utomstående. Förhandlingarna leddes av Sällskapets ordförande dipl.ing. Erik Rajalin.

§ 1. Ordföranden förklarade mötet öppnat och hälsade de närvarande välkomna och riktade sig härvid speciellt till Sällskapets gäst, prof. Bror Holmberg.

§ 2. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.

§ 3. Till ordinarie medlemmar i Sällskapet invaldes fil.mag. Ulla Listo och dipl.ing. Helge Mansner på förslag av dipl.ing. Kurt B. Reims och fil.kand. G.-A. Holmberg.

§ 4. Prof. Bror Holmberg höll därefter ett föredrag *»Om den svenska skifferbensinens sammansättning»*. I anledning av föredraget yttrade sig prof. Walter Qvist och föredragshållaren. Sällskapets tack till föredragshållaren framfördes av ordföranden.

Föredraget i sin helhet kommer att publiceras i Finska Kemistsamfundets Meddelanden.

In fidem

Gust. Ad. Holmberg.

Möte — Kokous.

19. XI. 1945.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo möte den 19 november 1945 kl. 20.00 i Åbo Akademis Kemiska Auditorium. Närvarande voro 12 medlemmar. Förhandlingarna leddes av Sällskapets ordförande, dipl.ing. Erik Rajalin.

§ 1. Ordföranden förklarade mötet öppnat och hälsade de närvarande välkomna.

§ 2. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.

§ 3. Till ordinarie medlemmar i Sällskapet invaldes professor Bror Holmberg på förslag av styrelsen och dipl.ing. Fjalar Remmer på förslag av ordföranden och sekreteraren.

§ 4. Dipl.ing. Waldemar Jensen därefter ett föredrag *»Om framställning av inhemska ersättningsoljor»*. Under normala tider importerade Finland årligen ca 18.000 ton smörjmedel, främst mineraloljor. På grund av kriget minskade den transoceana importen först och upphörde helt på vårvintern 1941. Importmöjlig-

heterna från Centraleuropa voro ytterst begränsade, varför konsumtionen av utländska smörjmedel måste minskas starkt. Detta skedde dels genom rationaliserings- och sparsamhetsåtgärder, dels genom produktion av inhemska ersättningsoljor. Som råvara för denna produktion ha använts stubbtjära, rå tallolja, talloljebeck och sulfatterpentin.

Av dessa råvaror har tjäran varit den viktigaste. Fabrikationen enligt ett förfarande utarbetat av Centrallaboratorium sönderfaller i stort sett i tre skeden:

1. uppvärmning till 300° efter kalktillsats,
2. katalys vid 300° med järn eller järnsalter.
3. destillation vid atm. tryck med överhettad ånga.

Utbytessiffrorna bli ungefär följande:

Smörjolja	43,0 %
Brännolja	7,1 »
Råfenol	4,0 »
Beck	21,6 »
Förluster	24,3 »
	100,0 %

Smörjoljans viskositet är 4 E vid 50° C. Produktionen var ursprungligen avsedd att drivas till ca 4.000 ton per år, varav dock för närvarande blott ca hälften torde ha uppnåtts. Tillverkningen sker vid fem fabriker.

Olja ur rå talloja tillverkas av Oulu Oy enligt ett liknande förfarande som ovan beskrivits. Av samma råvaror tillverkar AB. Kemi OY. oljor av olika kvaliteter enligt ett hemligstämplat förfarande, som baserar sig på katalys och kontinuerlig destillation.

Olja ur talloljebeck tillverkas av Enso-Gutzeit Oy, Kotka. Fabrikationen baserar sig på krackning vid ca 360° C och fraktionerad destillation vid atm. tryck med vattenånga.

Olja ur sulfatterpentin tillverkas vid Oulu Oy. Ursprungligen skedde polymerisation med Al Cl_3 som katalysator. Senare har man övergått till ett kontaktförfarande med blekjord som kontaktmassa.

Den inhemska smörjoljeproduktionen, som när normala tider åter inträda åtminstone till största delen måste nedläggas, torde sammanlagt i detta nu stiga till mellan 3.000 och 4.000 ton per år.

Sällskapets tack till föredragshållaren framfördes av ordföranden.

§ 5. Professor Ekwall föreslog att Sällskapet skulle försöka förmå docenten Sven Brohult att hålla ett föredrag fram på våren. Föredraget skulle i främsta rummet behandla svenska forskningar på konstkautschukens område. Sällskapet skulle icke åsamkas andra utgifter än för upphället. Styrelsen fick i uppdrag att sätta sig i förbindelse med doc. Brohult.

In fidem

Gust. Ad. Holmberg.

Möte — Kokous.

5. XII. 1945.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo möte onsdagen den 5 dec. 1945 i Åbo Akademis Kemiska Auditorium. Närvarande voro 15 medlemmar och 17 kemistuderande vid Åbo Akademi. Förhandlingarna leddes av Sällskapets ordförande, dipl.ing. Erik Rajalin.

§ 1. Protokollet från föregående möte upplästes och justerades.

§ 2. Sällskapets styrelse för följande verksamhetsår fick följande sammansättning: professor Helge Aspelund, ordförande, dipl.ing. Alve Ringvall, viceordförande, fil.mag. Runar Birck, sekreterare, professor Anders Ringbom och dipl.ing. Erik Rajalin, medlemmar i styrelsen, och fil.mag. Anne Marie Augustsson, kassör. Revisorerna återvaldes.

§ 3. Medlemsavgiften fastställdes till mk 50:—.

§ 4. Efter förhandlingarna höll professor Per Ekwall ett föredrag *»Om tvålen och tvättprocessen»*. Föredraget kommer att publiceras i Tekniska Föreningens i Finland Förhandlingar.

Föredraghållaren avtackades av ordföranden.

In fidem

Gust. Ad. Holmberg.

Förteckning över Kemiska Sällskapets i Åbo medlemmar den 31 dec. 1945.

Andersson, Jul., apotekare, Köpmansgatan 4 A.
Aspelund, Helge, professor, Fredsgatan 2.
Augustsson, Anne-Marie, fil.mag. Åbo Akademi.
Backman, Allan, dipl.ing., Pargas Kalkbergs Ab.
Birck, Runar, fil.mag., Kristinegatan 9 E 43.
Candelin, Max, ing., Pargas Kalkbergs Ab.
Casagrande, Wittorio, dipl.ing., Puolalagatan 4 A 11.
Doepel, Henning, dipl.ing., Pargas Kalkbergs Ab.
Ekwall, Per, professor, Slottsgatan 33.
Geitlin, Bertel, fil.mag. Pargas Kalkbergs Ab.
Göransson, Holger, dipl.ing. Malmgatan.
Harva, Olavi, dipl.ing. Nylandsgatan 14.
Hausen, Hans, professor, Vårdbergsgatan 8.
Hirvinen, Uno, ing., Östra Strandgatan 42.
Hofman, Erik, fil.mag., Martinsgatan 4.
Holmberg, Bror, professor, Stockholm.
Holmberg, Gustaf-Adolf, fil.kand., Slottsgatan 59 D.
Jansson, Ossian, dipl.ing., Nylandsgatan 5 B.

Jensen, Waldemar, dipl.ing., Gezeliusgatan 2.
Kajander, Lisa, fil.mag., Tureborgsgatan 2.
Kjellman, Ingwald, dipl.ing., Köpmansgatan 10.
Klingstedt, F. W., professor, Kauttua.
Lagerbohm, Max-Åke, fil.mag., Kaskisgatan 11 D.
Linden, Nils, dipl.ing., Stålarmsgatan 27.
Listo, Ulla, fil.mag., Åbo Klädesfabrik.
Mansner, Helge, dipl.ing., Slottsgatan 33 A 2.
Metzger, Adolf, fil.dr., Pargas Kalkbergs Ab.
Nylund, Gunnar, dipl.ing., Brahegatan 9 A.
Pehrman, Gunnar, professor, Västra Strandgatan 17.
Pettersson, Ragnar, dipl.ing., Auragatan 5.
Qwist, Walter, professor, Brahegatan 2.
Rajalin, dipl.ing., Vattenverket, Hallis.
Reims, Kurt B., dipl.ing., Åbo Klädesfabrik.
Remmer, Fjalar, dipl.ing., Åbo Porslinsfabrik.
Ringbom, Anders, professor, Vårdbergsgatan 8.
Ringvall, Alve, dipl.ing., Oy Åbo Tvål Ab.
Sahlberg, Uno, dipl.ing., Aningaisgatan 3.
Salmi, Einar, professor, Helsingfors.
Sarlin, Emil, bergsråd, Pargas.
Saxen, Arne, dipl.ing., Lasarettsgatan 8 B.
Schröder, Inga, med.lic., Vårdbergsgatan 1.
Svanström, Karl-Erik, dipl.ing., Åbo Porslinsfabrik.
Söderblom, Arne, dipl.ing., Oy Åbo Tvål Ab.
Troupp, Angelique, fil.mag., Gertrudsgatan 3.
Westerling, William, apotekare, Västerlånggatan 25.
Wirta, Elis, dipl ing., Klockringaregatan 7.

Extra medlemmar:

Johans, Lars, ing., Littoinen.
Pasele, Evert, dipl.ing., Pargas.
Salin, Jarl, professor, Slottsgatan 36.
Slätis, Hilding, docent, Eriksgatan 23 B.

Kemiska Sällskapet i Åbo 25 år.

Av

Lisa Kajander.

Under hösten 1919 vaknade hos några kemister i Åbo tanken på att grunda en kemistförening på orten. Vid en privat sammankomst av några för saken intresserade personer kom man till uppfattningen att förutsättningarna för bildande av en dylik sammanslutning funnos. Ungefär ett år tidigare hade Åbo Akademi börjat sin verksamhet med bl. a. en matematisk-naturvetenskaplig fakultet i vilken kemien var företrädd genom en professur och planerna på grundandet av jämväl en kemisk-teknisk fakultet voro redan långt framskridna. I Åbo arbetade sedan någon tid tillbaka A. B. Centrallaboratorium med sina kemister och i Åbo med omnejd funnos flera kemiska industrier, bland vilka A. B. Åströms Fabriker och Pargas Kalkbergs A. B. speciellt må nämnas. Man beslöt, att till den 13 december sammankalla ett konstituerande möte i Åbo Akademis dåvarande kemiska lärosal, belägen i hörnrummet i övre våningen i korsningen av Tavastgatan och Nylandsgatan, det nuvarande träkemiska institutets arbetssal. Vid mötet närvoro följande 16 personer: professorerna A. Rindell och W. Wahl, mag. Uno Collan, apotekarna Arthur Lindroos, B. Adler och Ejnar Heinrichs, fil.dr. A. E. Sandelin och W. Qvist, provisor J. Neumann, ing. A. Saxen, magistrarna Ragnar Holmström, Stina Gripenberg, O. R. Stenberg, E. Ehrnroth och F. W. Klingstedt samt studeranden K. Ekholm.

Mötet öppnades av prof. A. Rindell, som meddelade, att avsikten med mötets sammankallande var att i Åbo bilda ett Kemistsamfund, varefter han uppmanade de närvarande att utse ordförande för mötet. Härtill utsågs enhälligt professor Rindell, som till sekreterare kallade fil.kand. F. W. Klingstedt.

Prof. Rindell föreslog, att man skulle bilda en filial av Finska Kemistsamfundet, vars ordinarie möten alltid äro förlagda till Helsingfors, och vidare uppläste han ett förslag till stad-

gar för filialen i Åbo. En interimsstyrelse, bestånde av prof. A. Rindell ordförande, prof. W. Wahl viceordförande, fil.-kand. F. W. Klingstedt sekreterare och kassör och med fil.dr A. E. Sandelin och fil.mag. G. K. Bergman som suppleanter, tillsattes. Denna interimsstyrelse skulle underhandla med Finska Kemistsamfundet om möjligheterna för Åbo filialens anslutning till Finska Kemistsamfundet och fick även i uppdrag att till följande möte inkomma med förslag till stadgar, vilka sedan skulle företes Finska Kemistsamfundet i och för godkännande. Tills allt detta vore klart skulle samfundet i Åbo existera som en självständig sammanslutning av kemiskt intresserade personer i Åbo och dess omnejd. Vid mötet hölls slutligen ett föredrag av professor Wahl om »kemiens utveckling i samband med krigsindustrien», varvid han redogjorde för de uppgifter kemisterna och den kemiska industrien under världskriget 1914—18 haft att lösa ifråga om ammunitions- och sprängämnestillverkning, om framställning av konstgjorda näringsmedel och om produktion av giftgaser.

Det kom att dröja närmare 1½ år förrän Åbo filialens stadgefråga och frågan om dess anslutning till Finska Kemistsamfundet blev definitivt ordnad.

Men under denna period pågick en livlig verksamhet inom föreningen i Åbo.

Samfundets andra möte hölls den 22 jan. 1920 och härvid föredrogs det förslag till stadgar, som interimsstyrelsen hade utarbetat, och vilka stadgar mötet godkände med smärre ändringar. Dessa stadgar översändes sedermera till Finska Kemistsamfundet i Helsingfors i och för granskning. Vid samma möte meddelade ordföranden, prof. Rindell att Finska Kemistsamfundet stod i begrepp att ändra sina stadgar och att ordföranden för detta sistnämnda samfund skulle föreslå en sådan formulering av stadgarna, att Åbo filialens anslutning till detsamma därigenom skulle möjliggöras.

Redan den 19 februari sammankallades samfundets medlemmar ånyo till möte och vidare den 18 mars och 22 april. I maj företogo samfundets medlemmar en exkursion till Pargas Kalkbergs A. B. Följande möte, med två föredrag och ett meddelande på programmet, hölls i november. Vid decembermötet meddelade ordföranden, att Finska Kemistsamfundet ändrat sina stadgar, vilka tyvärr icke ännu kommit Åbo kemisterna tillhanda.

Under det första verksamhetsåret hade man hållit inalles 7 möten, inberäknat det konstituerande mötet, med icke mindre än 9 föredrag, ett meddelande, en demonstration och en exkursion.

Det kan ha ett visst intresse att erinra om ämnesvalet vid de föredrag som hållits: prof. Rindell hade berättat om

»Sulfaters bildning på biologisk väg och användning av svavel i jordbruket». Prof. Wahl hade utom det redan nämnda föredraget vid tvenne skilda tillfällen talat om »Bestämning av elementens atomvikt med tillhjälp av kanalstrålar och upptäckten av nya isotoper». Magister T. Nybergh om »Neubergs teori för den alkoholiska jäsningen», dr Sandelin om »Margarin, dess egenskaper och framställning», mag. Klingstedt om »Krigsårens tvåltillverkning och tvättmedelsurrogat», dr Qvist om »Framställning av svavel under krigsåren i Tyskland», och ing. Kahelin »om av staten planerad svavelsyre- och superfosfattillverkning». Såväl rent vetenskapliga som tekniska föredrag förekommo alltså, de flesta med stort aktualitetsintresse. Den livliga verksamheten under sällskapets första år visar tydligt att ett verkligt behov av en dylik sammanslutning varit för handen. Detta framgår även av den stora anslutningen av medlemmar till samfundet, som vid det första årets slut räknade 34 medlemmar, av vilka 6 hade sin verksamhet förlagd till Akademien, 4 anställda vid A. B. Centrallaboratorium, 4 vid A. B. Åströms fabriker, 10 verksamma vid andra industrier i Åbo och omnejd, 9 tillhörde apotekarskrået och en var lärare.

Vid samfundets möte den 3 februari 1921 meddelade ordföranden att samfundet numera av Finska Kemistsamfundet i Helsingfors fått mottaga sistnämnda samfunds förslag till nya stadgar och att Åbosamfundet nu med beaktande av innehållet i dessa stadgar borde uppgöra nytt förslag till ordningsstadgar för filialen i Åbo. Vid den diskussion, som följde togs till förnyad omprövning frågan om huruvida Åbosamfundet skulle ansluta sig som filial till Helsingforssamfundet eller måhända etablera sig som fristående förening. Mötet beslöt dock att samfundet tillsvidare skulle ansluta sig som filial till Finska Kemistsamfundet och vidare bemyndigade mötet styrelsen att uppgöra nytt förslag till stadgar. Vid detta möte valdes ny styrelse för det kommande året, varvid prof. Wahl blev vald till ordförande.

Vid mötet den 3 mars 1921 antogos styrelsens nya förslag till stadgar, och sekreteraren fick i uppdrag att insända avskrifter av desamma till Finska Kemistsamfundet för att av detta godkännas. Därefter hölls tvenne möten, ett i mars och ett i april, utan att meddelande hade ingått från Helsingfors om Finska Kemistsamfundets behandling av Åbo filialens stadgar. Vid aprilmötet väcktes förslag om ändring av Åbofilialens namn, men bordlades frågan till följande möte i avvaktan på meddelande från Finska Kemistsamfundet om stadgarnas godkännande.

Den 12 maj 1921 blev en märkesdag i föreningens historia i så måtto att meddelande nu inlupit från Finska Kemistsam-

fundet, att detta vid sitt möte den 14 april godkänt det insända förslaget till stadgar för filialen i Åbo. Vidare blev samfundet omdöpt och erhöll namnet »*Kemiska Sällskapet i Åbo*». Att händelsen blev firad under något ovanligare former framgår därav att möteslokalen icke såsom tidigare var Åbo Akademis kemiska lärosal utan restaurant »Lilla Bocken» detta främst på grund av att medlemmarna före sammanträdet tidigare på dagen varit i tillfälle att företaga en exkursion till Åbo Kakelfabrik. Det är troligt att namnförändringen kom att spela en mycket betydelsefull roll i kvällens program. Detta även i övrigt händelserika möte, som hos deltagarna kvarlämnade ett angenämt minne, upptog på sitt program ett föredrag ävensom en demonstration av särskilda kemiska preparat.

Vad de av Finska Kemistsamfundet slutligen godkända stadgarna beträffa må nämnas, att Kemiska Sällskapet i Åbo enligt stadgarna utgör tills av detsamma annorlunda bestämmes en sektion av Finska Kemistsamfundet i Helsingfors med egen förvaltning och egen ekonomi. Vad inval av nya medlemmar beträffar, kan ny ordinarie medlem föreslås till inval i filialen av två till denna hörande ledamöter, varpå förslaget skall underställas Finska Kemistsamfundets godkännande för att den nya medlemmen även måtte bli medlem av modersamfundet. Till extra medlem kan, likaså förslagen av tvenne ledamöter inväljas person, som dock icke önskar bli medlem av Finska Kemistsamfundet.

Följa vi Sällskapets verksamhet vidare, finna vi, att dess medlemmar i början av november företogo en exkursion till Finska Råsockerfabriken i Salo, och fyra dagar senare besågo de under prof. Wahls ledning de lokaliteter i Åbo Akademi, som höllo på att utbyggas till kemiska laboratorier, varefter prof. Hägglund höll ett föredrag om kväveindustrin.

Från Sällskapets följande verksamhetsår kunna vi notera, att Sällskapet i maj företog en exkursion till A. B. Tekniska Porslinsfabriken, nuvarande Åbo Porslinsfabrik, vilken exkursion efterföljdes av middag på Marjaniemi utvärdshus, att Sällskapet i okt. gästades av prof. O. Aschan, som höll ett föredrag om »Hartssyrorna och deras ställning inom den organiska kemien». Den 1 oktober 1922 »prof. Rindells 70-årsdag» kallades denne till Sällskapets förste hedersledamot. Han uppvaktades härvid av Sällskapets ordförande, direktör G. K. Bergman, viceordföranden, prof. E. Hägglund och sekreteraren, dr. W. Qvist.

Den märkligaste händelsen under år 1923 var, att Sällskapet vid marsmötet gästades av professor H. von Euler från Stockholm, som höll ett föredrag »Om katalytiska reaktioner». Något senare samma vår företog Sällskapet en exkursion till stadens nya vattenreningsverk vid Hallis.

I början av år 1924 utvidgades Sällskapets verksamhet såtillvida, att även äldre kemiestuderande vid Åbo Akademi och Åbo Finska Universitet kunde inbjudas, att som gäster närvara vid Sällskapets möten.

Vid aprilmötet utsågs prof. Wahl till medlem i styrelsen för de nordiska kemistmötena. Denna styrelse bestod av fyra medlemmar, av vilka 2 skulle tillhöra Suomalaisten Kemistien Seura och två Finska Kemistsamfundet. Den ena av de två senare skulle utses av Kemiska Sällskapet i Åbo. I maj samma vår företogs en exkursion till Finska Universitetets i Åbo kemiska laboratorier, som välvilligt demonstrerades av assessor Siintola.

År 1924 flyttade professor W. Wahl, som ända sedan starten varit en av Sällskapets ledande krafter bort från Åbo. Kort därpå överflyttades A. B. Centrallaboratorium till Helsingfors och verksamheten vid A. B. Åströms Fabriker nedlades. Allt detta medförde en mycket kraftig minskning av Sällskapets medlemstal, som på mindre än ett år nedgick från 46 till 31, samtidigt som det betydde en svår åderlåtning just av de aktivaste medlemmarnas antal. Man kan säga att i och med 1924 års utgång en första livaktig period i Kemiska Sällskapets verksamhet blivit avslutad. Under de följande åren märkes av förklarliga skäl en viss avmattning i Sällskapets verksamhet i det att antalet möten per verksamhetsår minskas med en tredjedel från 6,6 till 4,3 likaså antalet föredrag från 9,4 till 6. Exkursionerna upphörde nästan alldeles.

Hösten 1925 hade emellertid Sällskapet glädjen att som gäst och föredragshållare se sin förre medlem professor K. F. Schmidt från Heidelberg vid ett möte, som bevistades även av ett antal av Åbo stads läkare, vilka infunnit sig för att åhöra prof. Schmidts föredrag »Über die synthetische Herstellung einer neuen Tetrasols mit pharmachologischer Campherwirkung».

Under de två följande åren bidrogo uteslutande Sällskapets egna medlemmar till programmet. Från novembermötet 1927 må annoteras att Sällskapets hedersledamot, prof. Rindell höll ett föredrag »Om Berthelot och hans livsgärning»; ett föredrag, som blev desto mera intressant som föredragaren själv varit i tillfälle att stifta bekantskap med den store franske kemisten.

Våren 1928, i slutet av maj, då Åbo stad uppvisade sitt vackraste anlete med nylövade träd i parker och runt ån, gästades Åbo av 10 medlemmar av Finska Kemistsamfundet, varvid ett gemensamt möte hölls mellan huvudföreningen och Kemiska Sällskapet. Mötet pågick i tvenne dagar. Den första dagen besågs Domkyrkan och så samlades man på kvällen i Åbo Akademis Kemiska auditorium, där tvenne föredrag, ett

av prof. O. Aschan och ett av fil.dr A. M. Nordström, höllos, varefter ett animerat samkväm följde. Följande dag företogs en exkursion till Pargas, där Pargas Kalkbergs A. B. anläggningar besågos.

Åren 1929 och -30 beteckna en ytterligare nedgångsperiod i Sällskapets verksamhet. Väl höllos tvenne möten under våren 1929 och vid majmötet gästades Sällskapet av dr K. Buch från Helsingfors, men sedan förekom ingen verksamhet under åtta månaders tid. Det förefaller som om åtminstone en orsak härtill skulle ha varit att förre sekreteraren vistades utomlands och ingen ny sekreterare valdes förrän i februari 1930. Under följande år upprepades samma sak; tre möten på våren men inga på hösten. Den nye sekreteraren hade flyttat till annan ort.

Från och med 1931 inträda stabilare förhållanden inom Sällskapet, och därmed blir verksamheten åter livligare. Mötenas antal ökas till minst 5 per år och föredrag och meddelanden hållas i stigande antal (6, 7, 10). Antecknas bör även att hösten 1931 en exkursion företogs till Åbo stads gasverk.

Under den följande femårsperioden höllos i medeltal blott något mera än 4 möten per år och föredragens antal var 6,2. Från dessa år äro följande märkligare händelser att annotera. År 1935 voro Sällskapets medlemmar inbjudna att åhöra ett av Åbo Teknici föranstaltat föredrag. I maj 1936 var dr Lennart Simons från Helsingfors av Sällskapet inbjuden att hålla ett föredrag om »Ramaneffekt och molekylstruktur». Vid vårmötet följande år gästades Sällskapet av 14 medlemmar från Finska Kemistsamfundet, vilka befunno sig på exkursion i Åbo-trakten. Mötets program upptog föredrag av professorerna Qvist och Klingstedt. Från Sällskapets verksamhet under 1938 må nämnas, att Sällskapet tillsammans med Kemistklubben vid Åbo Akademi inbjudit dr Lennart Forsén från Sverige som föredragshållare vid majmötet. Dr Forséns föredrag behandlade de kemiska reaktionerna vid cementets hårdnande.

Under våren 1939 medhann Kemiska Sällskapet tvenne föredragstillfällen och ett sedvanligt sammanträde. Det förra tillfället anordnades av Sällskapet och Åbo Teknici gemensamt å biografteatern Olympia, där ing. Alex. Krause höll ett föredrag om »Bakelit» och förevisade en film om bakelitens framställning och användningsmöjligheter. I maj hade professor I. M. Kolthoff från U. S. A. professor vid Universitetet i Minneapolis hörsammat inbjudan att under sitt besök i Finland hålla ett föredrag inför Kemiska Sällskapet. Det intressanta föredragets titel var »Über die Bildungsgeschwindigkeit kristallinischer Niederschläge».

Sedan blev det ett längre uppehåll. Kriget bröt ut och verksamheten vid Akademien låg till följd härav nere. Medlem-

marna voro skingrade, och de, som eventuellt befunno sig på orten, hade ej tid att tänka på några sammanträden. Den för år 1939 valda styrelsen kvarstod jämväl under år 1940. Det var först i september 1940 man blev i tillfälle att återupptaga den avbrutna verksamheten. Under hösten 1940 och våren 1941 höllos allt som allt 6 möten. Därefter uppkom åter på grund av det nya krigsutbrottet mer än ett års uppehåll i verksamheten.

Först i oktober 1942 sammanträdde Sällskapet på nytt och därmed var verksamheten åter i gång. Prof. A. E. Sandelin från Helsingfors höll på inbjudan av Sällskapet i maj 1943 ett föredrag om »Kaseinets kemi». Denna vår hade Sällskapets medlemmar varit sammankallade inalles fyra gånger, vilket visar, att man trots kriget så mycket som möjligt hade försökt hålla verksamheten i gång.

Följande vår inbjöd Sällskapet dr Terje Enkvist från Helsingfors till föredragshållare. Dr Enkvists föredrag behandlade »Organiska katalysatorer och deras användning vid avspjälkning av kolmonoxid ur formamid».

Under hösten 1944 uppstod åter på grund av de politiska händelserna en period av overksamhet. I jan. 1945 sammanträdde emellertid Sällskapet och beslöt att med anledning av att 25 år förflutit, sedan detsamma startades kalla professor Walter Wahl, som mer än någon annan bidragit till Sällskapets tillkomst, till hedersledamot.

Om man bortser från de döda perioder, som varit en direkt följd av kriget, så måste man beteckna Sällskapets verksamhet under den övriga delen av den sistförflutna femårsperioden som rätt livlig, 6 möten och 7,6 föredrag och längre meddelanden per år.

Om vi blicka tillbaka på de gångna 25 åren, finna vi, att Sällskapets medlemsantal nådde sitt hittillsvarande maximum 49 så tidigt som år 1923, medan åren 1936 och -37 uppvisa den lägsta siffran nämligen 31. Därefter har medlemsantalet befunnit sig i långsamt stigande och är nu uppe i 44.

I detta sammanhang kan omnämnas, att man i praktiken försökt förfara så, att antingen ordföranden eller viceordföranden varit knuten till Akademien, medan den andre varit tekniker samt att viceordföranden följande år blivit vald till ordförande. Prof. Qvist har inalles 5 gånger varit Sällskapets ordförande, prof. Häggglund 3 gånger, professorerna Klingstedt och Ekwall vardera 2 gånger. Sekreterarposten har däremot innehafts av en och samma person flere år i följd. Prof. Qvist har fungerat som Sällskapets sekreterare i 4 år, prof. Ekwall i 5, prof. Ringbom i 8 och mag. Kajander i 3 år.

Under Kemiska Sällskapets 25-åriga verksamhet ha allt som allt hållits ett 150-tal föredrag och längre meddelanden. Det är

lätt förklarligt att Åbo Akademis lärare kommit att mer än andra medlemmar bidraga till mötesprogrammen. Sålunda har prof. F. W. Klingstedt bidragit med icke mindre än 24, prof. W. Qvist med 18, prof. P. Ekwall med 14, prof. A. Ringbom med 9 och prof. H. Aspelund med 6 föredrag och längre meddelanden. I dessa ha dels behandlats föredragarens egna forskningsproblem och -resultat, dels ha de utgjort referat eller översikter av vidare områden. I början av Sällskapets tillvaro bidrogo medlemmar ute i tekniken flitigt till programmen. Så kom en period under slutet av 20- och i början av 30-talet, då detta tyvärr mycket sällan var fallet. Det senaste decenniets verksamhet har emellertid karaktäriserats av att Sällskapets medlemmar utanför Akademien ånyo i stigande grad börjat bidraga med föredrag m. m. Nämnas må framför allt föredrag av mag. E. Hofman och ingeniörerna N. Lindén och E. Rajalin. Denna utveckling har medfört att inslaget av föredrag med tekniskt innehåll åter tenderat att bliva större.

Om Sällskapets ekonomi under de gångna 25 åren är ej mycket att säga. Den har baserats på influtna medlemsavgifter och på att utgifterna hållits låga. I ett av protokollen år 1922 kunna vi läsa att ordföranden framförde ett tack till direktionen för A. B. Åströms fabriker för att denna firma förtjänstfullt bidragit till att Sällskapets utgifter under år 1921 varit synnerligen begränsade.

När Kemiska Sällskapet i Åbo nu ingår i sitt nya kvartsekel, skola vi hoppas, att den livskraft, som de senaste årens vidriga yttre förhållanden icke kunnat kväva, under kommande tider fritt skall få utveckla sig medlemmarna till glädje och fromma och den kemiska forskningen och tekniken i Åbo till båtnad.

År	Ordförande	Viceordf.	Sekr.	Medl.	Ord. möt.	Föredrag.	Med. del.	Exkurs.
1920	Rindell	W. Wahl	Klingstedt	34	7	9	2	1
1921	Wahl	Bergman	Qvist	39	8	9	4	2
1922	Bergman	Hägglund	»	43	7	6	—	2
1923	Hägglund	Forsén	»	49	6	7	1	1
1924	Forsén	Siintola	»	46	5	9	—	1
1925	Qvist	Klingstedt	Ekwall	31	5	5	3	—
1926	Klingstedt	Hägglund	»	33	4	4	1	—
1927	Hägglund	Qvist	»	35	4	5	—	—
1928	Qvist	Klingstedt	»	36	4	6	—	1
1929	Klingstedt	Hägglund	»	35	2	3	—	—
1930	Hägglund	Qvist	Aspelund	35	3	3	—	—
1931	Qvist	Ekwall	Ringbom	37	5	6	—	1
1932	Ekwall	Klingstedt	»	39	5	6	1	—
1933	Qvist	Hausen	»	38	6	9	1	—
1934	Hausen	Aspelund	»	35	3	6	—	—
1935	Aspelund	Buch	»	33	5	10	—	—
1936	Buch	Hofman	»	31	3	4	—	—

År	Ordförande	Viceordf.	Sekr.	Medl.	Ord. möt.	Föredrag.	Med. del.	Exkurs.
1937	Hofman	Pehrman	»	31	5	6	—	—
1938	Pehrman	Söderblom	»	38	5	5	—	—
39-40	Ringbom	Söderblom	Nynäs	37	6	10	—	—
1941	Söderblom	Qvist	»					
1942	Qvist	Lindén	Kajander	41	5	5	—	—
1943	Lindén	Ekwall	»	44	6	6	—	—
1944	Ekwall	Söderblom	»	43	4	4	1	—

Jämviktsstudier rörande bly- och alkaliditizonater.

av

Kurt Buch och Folke Koroleff

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets möte den 14 februari 1945.

Innehåll:

1. *Översikt.*

I ett tidigare i denna tidskrift utkommet arbete har den ena av oss[1]) bestämt beständighetskonstanten av zink- och kopparditizonat (ketoformen) samt med ledning av de härvid gjorda erfarenheterna givit en tillförlitlig bas för den analytiska bestämningen av nämnda metaller i naturliga vatten enligt den av *Helmuth Fischer*[2]) introducerade ditizonmetoden. Därjämte meddelades analyser av dessa metaller i ett antal havsvattenprov från Bottniska- och Finska viken.

I föreliggande arbete meddelas som fortsättning till först en liknande undersökning över blyditizonatets beständighetsbetingelser. Men därutöver gåvo erfarenheterna från föregående undersökning anledning att närmare granska jämväl de i *alkalisk miljö* av pH-talet beroende jämviktsförskjutningar, vilka av *Fischer* benämnas keto-enolomvandling.

[1]) *Kurt Buch.* Ditizonmetoden för bestämning av zink och koppar i naturliga vatten. Föredrag vid Finska kemistsamfundets möte den 15 nov. 1944. Finska Kemistsamfundets Medd. N:o 1—2, s. 25. 1944.

[2]) *Helmuth Fischer:* Dithizon als Reagens in der qualitativen und quantitativen Analyse. Angewandte Chemie *47* 688—692 1934.

2. *Jämviktssystemet $Pb^{\cdot\cdot}$, ditizon, pH.*

Enligt samma extraktiva titrationsförfarande, som tidigare använts vid undersökning av enahanda jämviktssystem med Zn och Cu, bestämdes beständighetens av det inre komplexa blyditizonatets beroende av pH. Även resultatens beräkning skedde med de tidigare använda formlerna och jämviktsekvationerna. Föremål för bestämning var sålunda konstanten för jämvikten

$$HD + {}^1/_2\ Pb^{\cdot\cdot} = {}^1/_2\ PbD_2 + H^{\cdot}$$

alltså

$$\frac{[HD]}{[H^{\cdot}]}\sqrt{\frac{[Pb^{\cdot\cdot}]}{[PbD_2]}} = K$$

där HD betecknar ditizon, tänkt som enbasisk syra, samt PbD_2 det inre komplexa blyditizonatet.

Genom förprövningar fastställdes att halveringspunkten för blyditizonatets sönderfall $[Pb^{\cdot\cdot}] = [PbD_2]$ ligger mellan pH = 4—6. En viss svårighet vållade fixeringen av pH med buffert i närheten av pH-läget 6, enär den tidigare för zinkditizonat använda acetatbufferten här ligger intill gränsen för acetatbuffertsystemets användningsområde. Citratbuffert återigen infångar Pb-ioner under komplexbildning. Något liknande synes försiggå vid användning av ftalat-buffertsystemet. Fosfatbuffert är otjänlig enär Pb-fosfat utfaller. Vi beslöto oss därför att trots allt hålla oss till acetatbuffert och söka uträkna konstanten från omvandlingskurvans surare del.

De vid titreringarna använda koncentrationerna och ämnesmängderna voro följande: Bufffertlösning 10 ml, ditizon 1 ml, (a 20 mg pro 1 l. CCl_4), Pb-acetatlösning 10 mg Pb/l. Blysaltlösning tillsattes från en mikrobyrett under upprepade flere minuters omskakningar tills CCl_4-ditizonlösningen antagit samma rödvioletta färg som jämförelselösningen med samma ditizonmängd, 100 procentigt bunden vid Pb (pH > 6). Följande tabell 1 återger titreringsresultaten.

Tabell 1.

pH	cm^3 förbrukad $Pb^{\cdot\cdot}$-lösn.	% PbD_2	K
5,0	1,00	10,0	
5,2	0,70	14,3	
5,4	0,44	22,7	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$
5,6	0,25	40,0	$2{,}7 \cdot$ »
5,8	0,16	62,5	$2{,}7 \cdot$ »
6,9	0,10	100	
		M	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$

pH vid 50 % sönderfall av komplexen = 5.68. Fig. 1 kurvan till vänster återgiver förloppet för blyditizonatets sönderfall i CCl_4-lösning vid skakning med syra av olika pH.

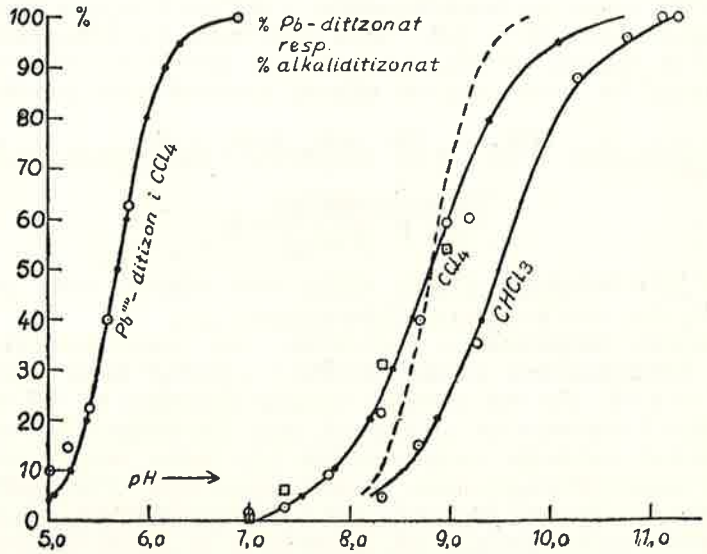


Fig. 1.

Det framgår sålunda att närvaro av bly stör bestämningen av zink. Detta kan undvikas i fall pH vid bestämning av sistnämnda ej stiger väsentligen över 5.0. Å andra sidan är zinkditizonatet vid detta pH redan sönderfallet till ca 20 %, vilket vid analysen måste beaktas.

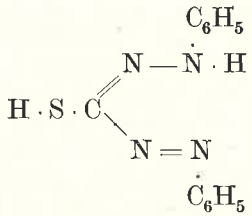
3. *Ditizonets jämviktsförhållanden i alkalisk miljö.*

H. Fischer[1]) framhåller i ett arbete av 1934, att ditizonets ketoform är beständig företrädesvis i sur och neutral miljö. Vid tillsats av alkali övergår det i enolformen. Denna omvandling är reversibel, vid syratillsats återbildas ketoformen. Ketoformerna besitta bruttoformlerna $Me^{I}D$ resp. $Me^{II}D_2$, $Me^{III}D_3$, medan enolföreningarna innehålla halva ditizonmängden pro metallatom enl. formlerna $Me_2{}^{I}D$, $Me^{II}D$. Omvandlingarna från keto- till enolformerna resp. tvärtom åskådliggör han genom likheterna

$$Me^{II}D_2 = Me^{II}D + D$$
$$2Me^{II}D = Me^{II}D_2 + Me^{II}$$

[1]) Loc. cit.

Då denna omvandling emellertid uppenbarligen är en pH-funktion är den tydligen samtidigt en neutralisationsreaktion närmast likartad med dem, som färgindikatorerna med syrakaraktär uppvisa. *Fischers* ketoform, som med grön färg löser sig i CCl_4 och $CHCl_3$, men som är praktiskt olöslig i vatten och syra är den odissocierade syran. Upplöst i nämnda lösningsmedel besitter ditizon en ionogen väteatom, som kan ersättas med metallkation, varvid bildar sig inre komplext i samma lösningsmedel jämväl lösligt men praktiskt icke ioniserat salt. Vid skakning med alkalilösning kunna däremot två protoner avdissocieras, vilka uppfångas av OH-ioner d. v. s. ditizonet övergår i ionform. Det bildade ditizonatet är lättlösligt i vatten med orangegul färg och övergår vid tillräcklig tillsats av OH′ helt och hållet i vattenfasen. Något slags omplacering av protonerna, såsom en enolomvandling skulle förutsätta, kan alltså icke ha inträffat. Någon konstitutionell omvandling måste emellertid ha ägt rum, därpå tyder den genomgripande färgomvandlingen (jfr även fig. 2). Den måste då ha bestått i en förändring av elektronanordningen och av därav betingade ändringar av vissa atomavstånd. Odissocierat ditizon av enolformen



existerar sannolikt ej alls utan endast dess salter. Dessa förutsättningar tarva emellertid experimentell bekräftelse, varför, med hänsyn till den betydelse ditizonets omvandlingar äga för dess användning i analysen, igångsattes en närmare undersökning av jämviktsförhållandena närmast i alkalisk miljö jämte en undersökning av ditizonets och särskilda av dess salters absorptionsspektra. Jämviktsundersökningen baserade sig på följande rön. Utskakas den mörkgröna lösningen av ditizon i CCl_4 eller $CHCl_3$ med stigande mängder alkali, löst i vatten, tilltar alkaliskiktets gula färg kontinuerligt med stigande pH tills ett pH-värde av ∾ 11 nåtts, varefter färgen förblir konstant. Samtidigt avfärgas CCl_4-skiktet och är vid samma nämnda pH hos alkaliskiktet färglöst. En serie buffertlösningar med kontinuerligt föränderliga kända pH-värden framställdes. En bestämd volym buffertlösning skakades med en bestämd volym CCl_4-lösning (resp. $CHCl_3$) med känd ditizonhalt. Ditizonet fördelade sig på CCl_4- och vattenbuffertskiktet. Dettas koncentrationer bestämdes genom

att med tillhjälp av en *König-Martens* spektrofotometer bestämma resp. lösningars ljusabsorption vid en lämplig våglängd, i förhållande till ljusabsorptionen i samma lösningar, när ditizonmängden till 100 % befann sig i enbart det ena skiktet. Sistnämnda absorption erhölls för CCl_4-skiktet när vattenskiktets, som stod härmed i jämvikt, pH var $<$ 7, för alkaliskiktet, när detta vid pH $\sim$ 11 skakats med CCl_4.

Andelen av ditizon vid ett bestämt pH var = förhållandet mellan skiktets extinktionskoefficient vid detta pH och extinktionskoefficienten vid 100 % halten. Giltigheten av denna fordran av *Lambert-Beers* lag prövades och bekräftades genom särskilda försöksserier.

Förberedande arbeten. Preparatens rening. Genomförandet av undersökningen på basen av dessa rön försvårades i hög grad av en mängd omständigheter. Av största vikt var ditizonets befriande från färgade oxidationsprodukter, vilket skedde enligt tidigare meddelade anvisningar, genom att skaka CCl_4-lösningen med alkali, som upptog endast ditizonat-ion samt därpå analysera och överföra i en ny portion CCl_4.

Kärlens rengöring skedde genom behandling med dikromatsvavelsyra, som visade sig vara effektivare än av äldre forskare rekommenderade behandling med alkali och efterföljande syra. Härefter sköljdes med metallfritt destillerat vatten och slutligen med rent ditizon. Tidigare forskare hava särskilt klagat över svårigheten att befria sig från bly, som ingår i de flesta glassorterna. Vid de undersökningar över zink och koppar, som den ena av oss tidigare publicerat, kom denna olägenhet ej till synes, enär Pb-ditizonatet, såsom av avsnitt 1 framgår, vid det pH-område, pH $<$ 5, som då bearbetades, är sönderfallet. Vid föreliggande undersökning med mera alkaliskt pH kunde en sådan olägenhet väntas, men observerades ej. Detta berodde tydligen av vårt arbetssätt att rengöra varje kärl omedelbart före begagnandet samt aldrig använda lösningar, som stått en längre tid. På så sätt hunno märkbara mängder bly aldrig utlösas. Ståndflaskorna för dest. vatten och CCl_4-ditizonlösning avgåvo intet bly. Dessutom utfördes samtliga observationer så raskt som möjligt. Härtill funnos, såsom nedan visas, även andra anledningar.

Ditizonets sönderfall. Ditizon sönderfaller hastigt i ljus. Isynnerhet avfärgades alkalilösningen så hastigt, att nätt och jämt en spektrofotometrering kunde genomföras utan extinktionsminskning. Vi blevo för den skull tvungna att företaga praktiskt alla manipulationer så vitt det var möjligt i mörker.

Buffertsubstansernas renhet. Den största svårigheten, som ej heller helt övervanns, var att erhålla buffertsubstanser fria från tunga metaller. Syror kunna utskakas med ditizonkoltetraklorid och sedan renas på tidigare angivet sätt. Men

detta går ej med alkalier, då alkaliditizonatet är lättare lösligt i vatten än i CCl_4. Till all lycka disponerade vi över ett synnerligen rent boraxpreparat så att en ganska tillfredsställande borax-borsyreserie erhölls ända upp till pH = 9,27. Därifrån till högre pH-värden prövades *S. P. L. Sörensens* NaOH-glykokollserie och Na_2CO_3-borax, men både soda och natriumhydroxid visade sig oandvänbara. För lösningar med högre pH avstodo vi då från buffertblandningar och använde som alkalikälla ammoniak, som i ett exsickatorkärl fick självdestillera ur en koncentrerad lösning i en skål med metallfritt dest. vatten. pH beräknades efter titerbestämning ur diss.-konstanten. Olägenheten av de små metallmängder, som även ingingo i borax-borsyre bufferten eliminerades genom att använda möjligast höga ditizonkoncentrationer, 10 gånger större än vid de tidigare försöken och i stället spektrofotometrera i tunnt skikt, 2 cm,. Delvis uppvisade föroreningarna annat maximum för absorptionen än den våglängd, vid vilken koncentrationsbestämningen verkställdes.

Spektrofotometriska koncentrationsbestämningar.

På grund av ovanomnämnda olägenheter, som under försöken yppade sig, voro vi tvungna att kassera ett flertal försöksserier. En säker kontroll på att försöken gåvo riktiga resultat hade vi däri att koncentrationen av odissocierat ditizon, som bestämdes i CCl_4-resp. $CHCl_3$-lösning plus koncentrationen av ditizonat-ionen, som bestämdes i alkaliskiktet, måste vara = totalmängden ditizon, som före skakningen med buffert upplösts i CCl_4 resp. $CHCl_3$ och som var känd. Av praktiska skäl bestämdes visserligen ej alkaliskikt och CCl_4-skikt i samma prov, men för vartdera skiktet erhölls en omvandlingskurva, för vattenskiktet funktionen ditizonat-pH, för CCl_4-skiktet odissocierat ditizon-pH. Beräknades ur de experimentella värdena för sistnämnda skikt även den dissocierade andelen (100—odiss.%), så måste den med ledning av dessa värden erhållna kurvan sammanfalla med alkaliskiktets kurva. Resultaten av dessa bestämningar återfinnas i följande tabell 2. Kol. 1 anger vattenalkaliskiktets beskaffenhet (använd buffert), kol. 2 pH-värdet, kol. 3 extinktionsvärdet i vattenskiktet, kol. 4 den ur extinktionsvärdet beräknade procenthalten ditizonat-ion, vilken erhölls genom att med 100 multiplicera förhållandet mellan det vid mätnings-pH värdet funna extinktionen ε och den i starkt alkali (pH $\sim$ 11) funna extinktionen, där hela ditizonmängden till 100 % hade övergått i alkaliskiktet. Detta extinktionsvärde var = 0,150, alltså % ditizonat = 100 ε/0,150. Kol. 5 innehåller extinktionsvärdena för CCl_4-

skiktet, kol. 6 procent odissocierat ditizon beräknad efter redan beskrivna princip = 100 — ε/0,705., där 0,705 anger extinktionen i CCl_4-skiktet efter skakning med syra (pH ∼ 7), då ditizonet 100 procentigt finnes i CCl_4 skiktet. Kol. 6 innehåller värdena för 100—% odiss.ditizon.

Tabell 2.

Extinktionsbestämningar vid olika pH av ditizon i vatten-alkalilösning och CCl_4-lösning i jämvikt med varandra. Totalhalt ditizon 20 mg/ltr. Extinktionen i CCl_4 i jämvikt med syra (pH $<$ 7) = 0 · 705.

Vatten-alkalilösningens beskaffenhet	pH	Vattenskiktet		CCl_4-skiktet		
		ε	% ditizonat	ε	% odiss. ditizon	100— % odiss. ditizon
Borax-bors. ..	7,0	0,0018	1,2	0,701	99,5	0,5
» » ..	7.36	0,0038	2,5	0,662	93,6	6,4
» » ..	7,78	0,0138	9,2	—	—	—
» » ..	8,31	0,0316	21,0	0,488	69,2	30,8
» » ..	8,69	0,0599	39,9,	—	—	—
» » ..	8,98	0,0888	59,2	0,325	46,0	54,0
Borax	9,27	0,0894	59,6	0,129	18,2	81,8
NH_3 0,1 n. ..	11,27	0,150	100,0	—	—	—

Då flere forskare i stället för CCl_4 som lösningsmedel rekommendera kloroform, varvid särskilda fördelar uppgivas, utan att man dock kunnat erhållat en klar föreställning om den principiella skillnaden mellan dessa lösningsmedels förhållanden, beslöts att företaga en liknande undersökning med $CHCl_3$ som lösningsmedel. Då efter de erfarenheter, som under arbetets gång vunnits, konstaterats att tillförlitligare resultat erhöllos med alkalilösningen än med de organiska lösningarna undersöktes omvandlingen med att spektrofotometrera enbart alkaliskiktet. Resultaten äro sammanställda i tabell 3.

Tabell 3.

Extinktionsbestämningar vid olika pH av ditizon i vattenalkalilösning i jämvikt med ditizon i $CHCl_3$. Totalhalt ditizon 20 mg/ltr.

Vatten-alkalilösningens beskaffenhet	pH	Vattenskiktet	
		ε	% Ditizonat
Borax-bors.	8,31	0,0106	4,0
» »	8,69	0,0398	15,0
Borax	9,27	0,0939	35,5
NH_3 0,001 n.	10,27	0,235	88,0
» 0,01 »	10,77	0,255	96,0
» 0,1 »	11,27	0,263	100,0
» 1,0 »	11,77	0,265	100,0
NaOH 0,001 »	11,12	0,266	100,0
» 0,01 »	12,12	0,266	100,0

Fig. 1 kurvorna till höger återgiva omvandlingsförloppet. I vänstra kurvan för CCl_4 äro mätningsresultaten från alkaliskiktet (tab. 2 kol. 4) återgivna med ringar och de från CCl_4-skiktet med fyrkanter (100—%odiss.ditizonat) från kol. 7. Såsom synes ansluter sig vardera sifferserien tillfredsställande till samma kurva. I högra kurvan äro med ringar intecknade de funna ditizonatprocenterna från tab. 3 kol. 4.

Kurvorna hava beräknats på basen av följande ekvationer

1) $\frac{[H^{\cdot}]\,[D']}{[HD]_{aq}} = K$

2) $\frac{[HD]_{aq}}{[HD]_{CCl_4}} = K_{CCl_4}$

3) $\frac{[HD]_{aq}}{[HD]_{CHCl_3}} = K_{CHCl_3}$

4) $\frac{[H^{\cdot}]\,[D']}{[HD]_{CCl_4}} = K \cdot K_{CCl_4} = 1{,}58 \cdot 10^{-9}$

5) $\frac{[H^{\cdot}]\,[D']}{[HD]_{CHCl_3}} = K \cdot K_{CHCl_3} = 0{,}33 \cdot 10^{-9}$

6) $pK_{CCl_4} - pK_{CHCl_3} = 0{,}65$

$[H^{\cdot}]$ och $[D']$ angiva resp. $H^{\cdot}$- och ditizonat-ionens koncentration enbart i alkalilösning. [HD] med indexbeteckningarna $_{aq}$, $_{CCl_4}$, $_{CHCl_3}$ angiva det odissocierade ditizonets koncentrationer i de genom index betecknade lösningsmedlen. Ekv. 2 och 3 angiva det odissocierade ditizonets okända fördelningskvotienter mellan vatten och resp. organiskt lösningsmedel. Ekv. 4 = ekv. 1 × ekv. 2, ekv. 5 = ekv. 1 × ekv. 3. Värdet för konstanten i ekv. 4 (= $1{,}58 \cdot 10^{-9}$) resp. i ekv. 5 (= $0{,}33 \cdot 10^{-9}$) utgör negativa num.log. för det pH, vid vilket ditizonet är till 50 % omvandlat. Dessa värden hava bestämts grafiskt ur försöksreslutaten. Utgående från dem beräknades sedan hela kurvan genom upplösning av ekv. 4 resp. 5 i avseende å $[H^{\cdot}]$ för en serie ekvidistanta förhållanden [HD]/[D'].

Ur ekvationerna framgår att olikheten mellan kloroformens och koltetrakloridens förhållande som lösningsmedel uttryckes kvantitativt genom ditizonets resp. fördelningsquotienter: organiskt lösn.-medel/vatten. Divideras ekvationerna 4 och 5 med varandra finna vi, att nämnda konstanter förhålla sig som fördelningsquotienterna. Då det odissocie-

rade ditizonets koncentration i vattenskiktet i varje fall kan betraktas som oändligt litet, är för samma totalkoncentration av ditizon i koltetraklorid och kloroform förhållandet 1,58/0,33 också ~ förhållandet mellan odiss. ditizon i jämvikt med CCl_4 och $CHCl_3$. Denna olikhet i fördelningskvotienten betingar också olikheten i den apparenta syrastyrkan. Ditizon i koltetraklorid i jämvikt med ett vattenskikt av bestämt pH har en närapå 5 gånger större diss.konstant än ditizon i $CHCl_3$ i jämvikt med vattenskikt. Såsom av kurvbilden framgår är ditizon vid jämvikt mellan vattenskikt av t.ex. pH = 9 och CCl_4 till 60 % dissocierat och i $CHCl_3$ endast till 25 %.

Ditizon som tvåbasisk syra.

I det föregående har ditizon behandlats enbart som en enbasisk syra. I fråga om *Fischers* ketoform eller inre komplex med tunga metallioner förefaller existensen av någon annan form än t.ex. zinkditizonatets D > Zn < D [1]) mycket osannolik. I jämvikt med alkali avdissocierar ditizonet däremot otvivelaktigt två protoner, vilket framgår av förefintligheten av tvenne silversalter. Vardera hava av oss framställts, det sekundära saltet Ag_2D enligt anvisningar av *E. Fischer*[2]) genom tillsats av ammoniakalisk silversaltlösning till en alkalilösning av ditizon tills ingen fällning mera uppkommer. Det primära saltet AgD uppkommer, om en CCl_4-lösning av ditizon behandlas med en sur $AgNO_3$-lösning. Lösningen färgas härvid gul till rödgul. Saltet är mycket beständigt mot syror. Denna omständighet jämte dess löslighet i CCl_4 talar för att detsamma i likhet med t.ex. zinksaltet vore en inre komplex av ketoform. Däremot talar emellertid dess absorptionsspektrum, som av oss undersökts jämte alkaliditizonaternas och befunnits nära överensstämma med sistnämndas. Närmare härom meddelas i följande avsnitt. Till något avgörande i denna fråga hava vi ej kommit.

Men ännu återstod att avgöra frågan om den omlagring av elektronfördelningen och ev. atomavstånd, som inträffar vid ditizonets övergång till alkaliskiktet, sker i och med avspjälkningen av den primära eller den sekundära protonen. Teoretiskt möjlig ehuru föga sannolik är även avspjälkning av vardera protonen i samma process: $DH_2 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + D''$. Skärskåda vi till först sistnämnda fall. Vi kunna då med utgående från halveringspunkten pH = 8,8 upprita en omvandlingskurva enligt denna reaktionslikhet (den streckade kur-

[1]) Jfr *Buch:* loc. cit. Finska kemistsamfund. medd. 1944 N:o 1—2. formelbilden sid. 26.

[2]) *E. Fischer:* Über die Hydrazinverbindungen, Ann. d. Ch. *212* s. 316.

van fig. 2). Såsom synes ansluter den sig emellertid ej till försökspunkterna, varför detta alternativ bortfaller. Därpå gjordes följande försök. 5 ml karbonatfri 0,001 n NaOH, som omsorgsfullt hållits isolerad från luftkolsyra skakades med 5 ml koltetraklorid, innehållande den ekvivalenta mängden ditizon 0,005 mmol. Härefter separerades och CCl_4-skiktet spektrofotometrerades efter utspädning till 1/10, på grund av originallösningens ogenomskinlighet. Dessförinnan hade ditizon-CCl_4-lösningen spektrofotometrerats före utskakningen. Resultatet var följande:

CCl_4-ditizon lösn. före utskakn. $\varepsilon = 0{,}848$
» » » efter » $\varepsilon = 0{,}037$

Alltså hade ditizonet vid utskakning med en ekvivalent mängd NaOH (1 mol pro 1 mol) till 96,6 % övergått i vattenskiktet och omvandlats. 3,4 % återstodo i CCl_4-skiktet. »Keto-enol-omvandlingen», som kommer till uttryck genom den spektrala förändringen sker således i och med den primära protonens avspjälkning. Avspjälkningen av den sekundära protonen kan ej optiskt skönjas. Att ditizon kvarblivit i CCl_4-skiktet kan dels tillskrivas hydrolysen, dels försöksosäkerheten. Det är vanskligt att med så små totalmängder, som vi måste operera med, avmäta exakt ekvivalenta portioner, vartill kommer natriumhydroxidens omnämnda icke absoluta frihet från tunga metaller, som vållar att CCl_4-skiktet efter skakning med alkali ej är färglöst utan svagt rödfärgat. Den rödfärgade föroreningens absorptionsmaximum är dock ett annat än det odissocierade ditizonets, vid vilket observationerna gjordes (jfr fig. 2).

4. *Ditizonets och ditizonsalternas absorptionsspektra.*

I förhoppning om att kunna dra vissa allmänna slutledningar om ditizonsalternas konstitution, företogo vi en spektrofotometrisk bestämning av några föreningars absorptionsspektra i lösning. Dessa lösningar erhöllos på följande sätt. En stamlösning tillverkades genom att upplösa 0,5 mmol ditizon i 10 ml CCl_4, varefter skakades med 50 ml 0,1 n. NaOH-lösning. Allt ditizon övergick i vattenfasen, som avseparerades (lösn. A), samt därefter utspäddes till 1/10 (lösn. B). Av sistnämnda uttogs med pipett tre portioner om 5 ml envar alltså innehållande 0,005 mmol. ditizon. Den första utspäddes med vatten till 50 ml. Den andra skakades i en separertratt med 50 ml CCl_4 och 30 ml. 0,5 % H_2SO_4, varvid ditizonet kvantitativt övergick i CCl_4-fasen. Den tredje överfördes på samma sätt och i samma koncentration i $CHCl_3$.

Spektrofotometreringen av dessa lösningar, vilkas koncentration utgjorde 0,1 mmol/l. verkställdes såsom förut med König-Martens instrument i 2 cm kyvetter. Extinktionskoefficienterna ε äro anförda i tab. 4 kol. 2 för vattenalkalilösningen, kol. 3 för CCl_4 och kol. 4 för $CHCl_3$-lösningen.

Zinkditizonat. Av ovannämnda lösning B avpipetterades tre portioner om 5 ml och fördelades på 40 ml H_2O, resp. 50 ml CCl_4 och 50 ml $CHCl_3$. Till varje prov sattes 10 ml av en Na-zinkatlösning, som förfärdigats genom att till 30 ml $ZnSO_4$-lösning, innehållande 1 gr. Zn per ltr. sätta så mycket l-n. NaOH att den först bildade fällningen åter löst sig. I varje prov fanns nu zink i överskott och allt ditizon förelåg som Zn-ditizonat. Ljusabsorptionen bestämdes vid olika våglängder. Tab. 4 kol. 5 innehåller de funna ε-värdena för Zn-ditizonat i vattenlösningen, kol. 6 i CCl_4 och kol. 7 i $CHCl_3$. *Ag-ditizonat* (primärt AgD) kol. 7 innehåller ε-värden för detta salt i konc. 0,1 mmol/l.

Tabell 4.

Ljusabsorptioner (extinkt. koeff. ε) av ditizon i NaOH-lösning (kol. 2), i CCl_4 (kol. 3), i $CHCl_3$ (kol. 4); av zinkditizonat i NaOH (kol. 5), i CCl_4 (kol. 6), i $CHCl_3$ (kol. 7) samt av silverditizonat (primärt) i CCl_4. Koncentrationer: 0,1 mmol/l.

Våglängd	Ditizon			Zinkditizonat			Ag-ditizonat
μμ	NaOH	CCl_4	$CHCl_3$	H_2O	CCl_4	$CHCl_3$	CCl_4
444	—	—	—	0,320	0,290	0,176	0,426
461	—	0,445	0,363	—	—	—	—
467	—	—	—	—	—	—	0,485
474	0,633	0,368	0,306	0,515	0,440	0,418	0,464
513	0,346	0,134	0,182	0,716	0,779	0,850	0,233
523	—	—	—	0,712	0,803	0,866	—
545	—	—	—	0,612	0,724	0,747	—
570	0,070	0,431	0,645	0,372	0,207	0,228	0,051
585	—	—	—	0,229	0,120	0,087	—
618	0,028	0,696	0,718	—	—	—	0,0037
660	0,0115	0,253	0,095	0,052	0,039	0,013	0,0037
684	—	0.081	0,028	—	—	—	—

I fig. 2 återgivas de olika preparatens absorptionskurvor. Vi konstatera förskjutningen av absorptionsspektrum från odissocierat ditizon av ren ketoform med maximum i rött ~ 618 μμ mot violett med saltbildningen, närmast Zn-saltets ~ 520 μμ, som även det är av ketoform, och mest i violett alkali- och det primära Ag-saltet ~ 465 μμ, av vilket det förra är utpräglat enol, medan det senare, till följd av dess så gott som identiska spektrum naturligen även borde vara det, ehuru ovanomnämnda kemiska egenskaper icke tala härför. En säker bevisning erhölles väl genom rötgenanalys av kristallgittret.

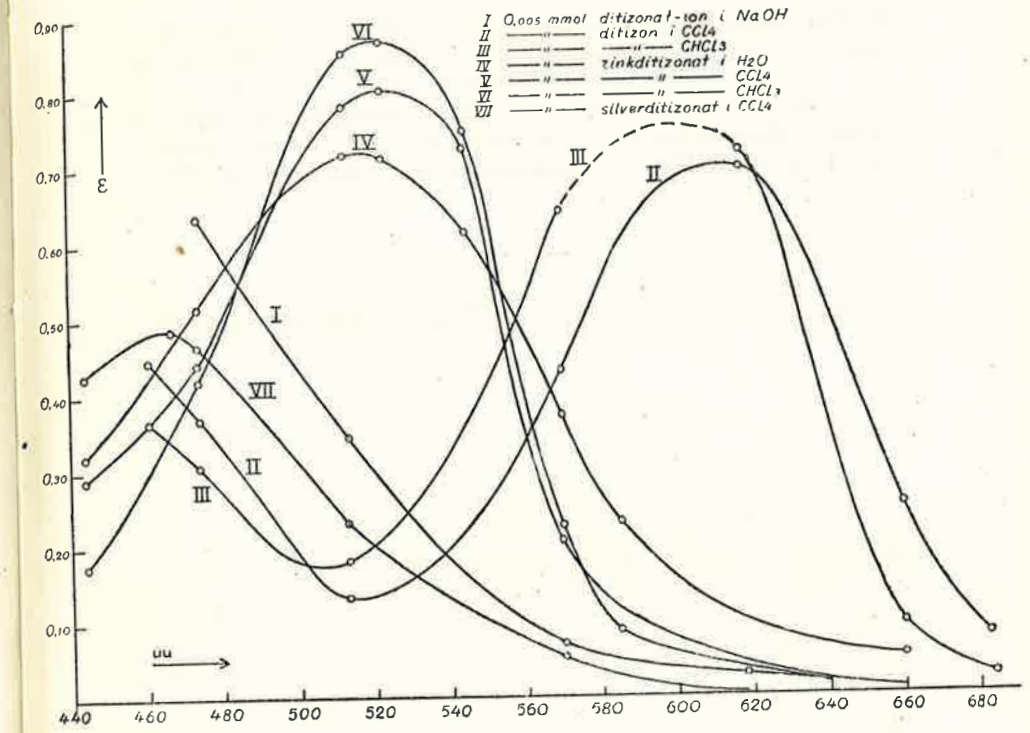


Fig. 2.

Ditizonets saltbildningsförhållanden erbjuda ytterligare problem. Så t. ex. frågan huru de inre komplexa tunga metallsalterna förhålla sig i alkalilösning, zinkditizonatet har visat sig märkbart lösligt, samt huruvida det är vid α- eller β-kvävet, som den primära protonavspjälkningen äger rum.

5 *Sammanfattning.*

Vi kunna nu sammanfatta våra hittills gjorda experimentella rön i kombination med äldre erfarenheter som följer:

1) Ditizon förhåller sig såsom en tvåbasisk syra.

2) Vid skakning av en lösning av ditizon i CCl_4 eller $CHCl_3$ med en sur vattenlösning av ett tungmetallsalt uppkommer ett inre komplext primärsalt, där endast protonen i β-ställning avspjälkts och ersatts med metall. Dessa salter hava av *Fischer* betraktats såsom ketosalter. Det primära silversaltets konstitution i detta avseende bör dock betraktas såsom oavgjord. Dess spektrum talar dock för enolformen.

3) Vid skakning med vatten, vars pH kontinuerligt ökas, avspjälkas vardera protonen och uppfångas av OH-ionerna. I och med den primära avspjälkningen sker keto-enolomvandlingen. Processen har det av massverkningslagen fordrade förloppet, detsamma som vid neutralisation av en enbasisk syra. Den sekundära avspjälkningen har ingen optisk effekt.

Den svenska skifferbensinens sammansättning.

Autoreferat av föredrag, hållet i Kemiska Sällskapet i Åbo den 22 oktober 1945

av

Bror Holmberg.

Efter en kort översikt över de sedan början av 1890-talet i Sverige utförda försöken att framställa oljeprodukter genom torrdestillation av den därstädes förekommande s. k. alunskiffern[1]), redogjorde föredr. för en av honom tillsammans med professor *E. Schjånberg*[2]) utförd undersökning av en ur sådana produkter utvunnen bensin. Avsikten var därvid att söka åvägabringa ett underlag för bedömandet av möjligheterna att använda skifferbensinen för framställning av också andra praktiskt värdefulla produkter än enbart flytande bränsle, och efter en del förförsök med olika reagenser utfördes med ett större prov råbensin från *Flottans skifferoljeverk* vid Kinne-Kleva på Kinnekulle en serie försök i syfte att åtminstone komma till en orienterande bestämning av de däri ingående ämnesklassernas kemiska natur och kvantitativa förekomst.

Sedan bensinen i fråga tvättats med 10 %-ig svavelsyra och med likaledes 10 %-ig natronlut, varvid de basiska beståndsdelarna befunnos uppgå till 0,7 % och de sura till 0,45 %, delades den genom upprepade fraktioneringar upp i 10-gradersfraktioner, vilka förutom genom sina kokintervaller också karakteriserades genom bestämningar av sp. vikter, brytningsindices, jodtal enligt *Hübl* efter 24 (H_{24}) och 48 (H_{48}) timmars inverkan av halogenreagenset samt av kol-, väte- och svavelhalter. De sålunda erhållna data äro sammanställda i tabell 1.

---

[1]) Närmare uppgifter härom finnas i Ingeniörsvetenskapsakademiens Handl., Nr *56* (1927), och i den i följande not citerade avhandlingen.

[2]) Ingeniörsvetenskapsakademiens Handl., Nr *180*, 3—67 (1945).

Tabell 1.

Fraktion	d_4^{20}	r_D^{20}	H_{24}	H_{48}	% C	% H	% S	Summa	H/C
— 30°	0,6371	1,3630	167,1	173,1	81,82	15,02	2,22	99,06	2,19
30°— 40°	0,6538	1,3735	160,2	165,1	81,82	14,98	2,75	99,55	2,19
40°— 50°	0,6725	1,3812	156,2	161,3	81,63	14,63	2,29	98,55	2,13
50°— 60°	0,6826	1,3842	133,1	139,5	82,65	14,81	1,23	98,69	2,13
60°— 70°	0,6900	1,3928	132,1	135,2	84,22	14,74	0,61	99,57	2,08
70°— 80°	0,7114	1,4020	136,5	140,7	84,08	14,17	0,76	99,01	2,01
80°— 90°	0,7222	1,4074	132,3	136,5	84,74	14,20	0,66	99,60	2,00
90°—100°	0,7260	1,4120	119,1	122,4	85,04	14,24	0,54	99,82	1,99
100°—110°	0,7510	1,4235	119,2	123,3	85,53	13,51	0,96	100,00	1,88
110°—120°	0,7634	1,4292	120,6	127,9	85,49	13,24	1,08	99,81	1,84
120°—130°	0,7697	1,4338	125,5	130,7	85,64	13,30	1,06	100,00	1,85
130°—140°	0,7845	1,4418	117,2	123,1	85,90	12,93	1,16	99,99	1,79
140°—150°	0,8014	1,4500	110,2	115,0	85,93	12,55	1,34	99,82	1,74
150°—160°	0,8077	1,4540	107,5	111,7	85,77	12,47	1,41	99,65	1,73
160°—170°	0,8167	1,4571	98,6	103,2	85,99	12,33	1,33	99,65	1,71
170°—180°	0,8268	1,4652	92,2	95,9	86,49	12,15	1,31	99,95	1,67
180°—190°	0,8362	1,4689	89,7	95,4	86,41	12,05	1,34	99,80	1,66
190°—200°	0,8453	1,4734	86,3	92,3	86,38	12,01	1,28	99,67	1,66

Bensinfraktionerna ha sedan underkastats behandlingar med *semikarbazid*-lösning, varvid semikarbazoner av aceton, metyletylketon och metyl-prim.-propylketon utvunnits i mängder, som för motsvarande fraktioner uppgått till ca. 2 % av den först och den sist nämnda ketonen, under det att metyletylketonen förekommit något rikligare. Genom upphettningar med *maleinsyreanhydrid* ha därpå till 3 à 4 % ingående diolefiner m. m. avlägsnats, varpå med *tioättiksyra* till hjälp större delen av övriga omättade ämnen överförts till tioacetater, vilka på grund av sina jämförelsevis höga kokpunkter kunnat frånskiljas. Ännu kvarvarande omättade kolväten ha bortskaffats genom *bromeringar*, och därefter ha förefintliga bensolkolväten överförts till *dinitroföreningar*, som reducerats till diaminer, vilka i sista hand acetylerats. Till slut ha återstående blandningar av paraffiner och naftener liksom för övrigt alla andra härför lämpade reaktionsprodukter underkastats elementaranalyser m. m.

Ur det sålunda sammanbragta analysmaterialet ha de i tabell 2 angivna halterna av olika kolväteklasser, uttryckta i viktsprocent av vederbörande bensinfraktioner, beräknats.

Vid nämnda beräkning har summan av mättade och enkelt omättade kolväten antagits till 90 %, motsvarande att i bensinen ingående syre- och svavelföreningar samt av maleinsyreanhydriden bortskaffade kolväten utgjort de felande 10 procenten. Av tabellen framgår, att i bensinfraktioner med koktemperaturer från ungefär rumstemperatur och till 200°:

Tabell 2.

Kokpunkt	n	Paraff. C_nH_{2n+2}	Olef. C_nH_{2n}	Naft. C_nC_{2n}	Cyklo-olef. C_nH_{2n-2}	Bensol-kolv. C_nH_{2n-6}	Aryl-olef. C_nH_{2n-8}
— 30°	5	47	43	—	—	—	—
30°— 40°	5	45	45	—	—	—	—
40°— 50°	6	42	48	—	—	—	—
50°— 60°	6	41	35	8	6	—	—
60°— 70°	6	35	28	15	12	—	—
70°— 80°	6	28	31	13	14	4	—
80°— 90°	7	27	32	13	15	[1]3	—
90°—100°	7	29	28	15	14	4	—
100°—110°	7	23	29	12	16	10	—
110°—120°	8	18	32	10	19	[2]11	—
120°—130°	8	17,5	32	11	20	9,5	—
130°—140°	8	16	28	11	19	13	3
140°—150°	9	13,5	23	10	17,5	[3]17,5	[3]8,5
150°—160°	9	12	21,5	10	18	19	9,5
160°—170°	9	11	19	10	17	22	11
170°—180°	10	10	16	11	17	[4]24	[4]12
180°—190°	10	8	14	9	17	27	15
190°—200°	10	7	12,5	10	18	28	14,5

[1] n = 6. [2] n = 7. [3] n = 8. [4] n = 9.

paraffinerna avtaga från ca. 45 % till 7 %,

olefinerna avtaga från ca. 45 % till 12,5 %,

naftenerna börja vid 50°—60° med 8 % och därefter hålla sig vid 10 à 15 %,

cykloolefinerna börja vid 50°—60° med 6 % och därefter ligga vid 15 à 20 %,

bensolkolvätena börja med 4 % vid 70°—100° och därpå stiga till 28 % i slutfraktionen, samt

arylolefinerna börja vid 130°—140° med 3 % och därpå stiga till 15 % i slutfraktionerna.

Skifferbensinen är sålunda mycket rik på omättade kolväten, varjämte cykliska sådana förekomma i betydande mängder. Särskilt anmärkningsvärd med hänsyn till skifferoljans bildning vid jämförelsevis låg temperatur är den i de högre fraktionerna stora halten av aromater, men i vad mån detta kan bero på arten av de organiska ämnen, från vilka skifferns bitumen ytterst härstammar, på de yttre faktorer, för vilka dessa ämnen under exceptionellt långa tidrymder varit utsatta, eller på av skifferns svavelinnehåll under torrdestilleringen förorsakade dehydreringsprocesser måste för tillfället lämnas oavgjort.

Att skifferbensinens av elementaranalyserna antydda syrehalt åtminstone till största delen beror på förekomsten av

ketoner framgår av den ovan nämnda semikarbazonbildningen. Ingående svavelföreningar, i de ej alltför lätta fraktionerna motsvarande mellan 0,6 och 1,4 % liggande svavelhalter, ha under arbetets gång på ett eller annat sätt försvunnit, men enligt uppgift av professor *Schjånberg* har man på *Svenska Skifferolje Aktiebolagets* laboratorium förutom kolsvavla också funnit merkaptaner, disulfider och tiofener förekommande i denna bensin.

Också den vid alunskifferns torrdestillering uppkommande gasen innehåller omättade kolväten, vilka enligt *R. Winbladh*[3]) bestå av etylen, propylen, buten-(1), buten-(2) och isobuten i molekylförhållandet 30 : 42 : 7 : 14 : 1. Motsvarande komponenter i till 30° och vid 30°—40° utfraktionerade destillat av skifferbensin ha undersökts av föredr. tillsammans med fil. lic. *Axel Johansson*[4]), varvid dessa destillat först behandlades med bromväte i isättika. Härvid erhöllos till slut bromidfraktioner, som enligt kokpunkter och elementaranalyser huvudsakligen bestodo av sek.-butylbromid, tert.amylbromid, pentyl-(2)- och pentyl-(1)-bromider. Konstitutionen hos dessa bromider säkerställdes ytterligare genom omsättningar av dem med sekundärt natriumtioglykolat till alkyltioglykolsyror, vilka karakteriserades genom överförande till kopparsalter och till klorkvicksilvermerkaptider av motsvarande alkylmerkaptaner. Dessa metallföreningars *Debye-Scherrer*-fotogrammer ha därpå upptagits och jämförts med motsvarande från syntetiska preparat av känd konstitution[5]).

För att erhålla närmare besked om, vilka olefiner som givit upphov till nämnda bromider, behandlades också bensinfraktionerna i fråga med tioättiksyra, varpå ur reaktionsblandningarna utfraktionerade tioacetater överfördes till klorkvicksilvermerkaptider av motsvarande merkaptaner, vilka identifierades som ovan. Härvid befunnos dessa härleda sig från butyl-(1)- och pentyl-(1)-merkaptanerna, vilket utvisar, att buten-(1) och penten-(1) ingått i bensinen. En tredje tioacetatprodukt lämnade ej någon enhetlig merkaptid, vilket ej heller var fallet med additionsprodukten av tioättiksyra med trimetyletylen, och det får därför lämnas oavgjort, i vad mån den ter.-amylbromiden från skifferbensinen härstammat från nämnda olefin eller från osym.-metyletyletylen.

Hydratisering av skifferbensinens lägsta fraktioner med vattenhaltig svavelsyra gav endast dåliga utbyten, under det

[3]) Ingeniörsvetenskapsakademiens Handl., Nr *138* (1936).
[4]) Samma Handl., *180*, 69—87 (1945).
[5]) Vid tert.-amylbromiden inträdde ej någon sulfidbildning med tioglykolatet, utan i stället avspjälkades bromväte under uppkomst av trimetyletylen, och detta befanns även vara fallet med en ur trimetyletylen från *Schuchardt* beredd bromid.

att behandlingen av samma fraktioner med ättiksyra i svavelsyra med gott resultat lämnade sek.-butyl- och pentyl-(2)-acetater.

De sist antydda försöken företogos närmast i praktiskt syfte, och detsamma var förhållandet med en av föredr. tillsammans med docent *P. Nylén* utförd undersökning över möjligheterna att genom katalytisk förbränning av skifferbensin[6]) komma till maleinsyra, resp. dess anhydrid, vilken skulle kunna tänkas vara användbar för lättare raffinering av råbensinen. Med en av 66,5 % vanadinpentoxid, 28,5 % molybdensyra och 5 % koboltoxid bestående och på särskilt sätt beredd katalysator och vid en reaktionstemperatur av omkring 400° kunde man härvid komma till utbyten av 30—40 g maleinsyra pr 100 g förbrukad bensin, om dennas kokpunkt låg under 150°, under det att vid de högre kokande fraktionerna utbytena blevo lägre och produkterna orenare. Förutom maleinsyra bildades vid förbränningen också något formaldehyd samt vid mellanfraktioner små mängder bensoesyra och vid slutfraktionen (125°—150°) ftalsyra och någon dess homolog.

[6]) Ingeniörsvetenskapsakademiens Handl., Nr *180*, 89—103 (1945).

Waldens omlagring inom bärnstenssyregruppen.

Föredrag i Finska Kemistsamfundet i Helsingfors den 23 oktober 1945.

Av

Bror Holmberg.

I början av 1890-talet fann *Walden*[1]) bl. a., att (—)-äppelsyran av fosforpentaklorid kan överföras till (+)-klorbärnstenssyra och (—)-äppelsyremetylestern av fosforpentabromid till (+)-brombärnstenssyremetylester. Av det vanliga eller (—)-asparaginet, vilket vid hydrolys av amidgruppen lämnar (+)-asparaginsyra, som i sin ordning av salpetersyrlighet överföres till (—)-äpplesyra, erhöllo däremot *Tilden* och medarbetare genom omsättning med nitrosylklorid (—)-klorbärnstenssyra, och *Walden* själv erhöll på liknande sätt av nämnda asparaginsyra (—)-brombärnstenssyra, som gav (—)-metylester. Genom att använda olika reagenser kunde *Walden* därjämte från (—)-monohalogenbärnstenssyrorna komma till äppelsyror av olika vridningsriktning, såsom med kali, natron kopparoxid och vatten m. m. till (+)-, men med silveroxid och vatten eller med enbart vatten m. m. till (—)-syra. Vid några av de sålunda antydda substitutionerna måste uppenbarligen en sterisk omställning eller, som *Fischer* senare (1906) benämnde fenomenet, en *Waldens*k omlagring ha ägt rum, ehuru *Walden* själv i den avslutande diskussionen av sina försök måste lämna oavgjort, när så skett.

Trots alla spekulativa och experimentella bemödanden att komma till rätta med problemkomplexet[2]) stå vi allt jämt så tämligen svarslösa inför frågorna om, när, hur och varför en *Waldens*k omlagring inträder, och beträffande den första, nämligen om denna omlagrings frekvens, så ha meningarna gått

[1]) Beträffande här ej citerad litteratur hänvisas till *Waldens* monografi på området (1). Anmärkas må dessutom, att föreliggande framställning ej gör anspråk på fullständighet.

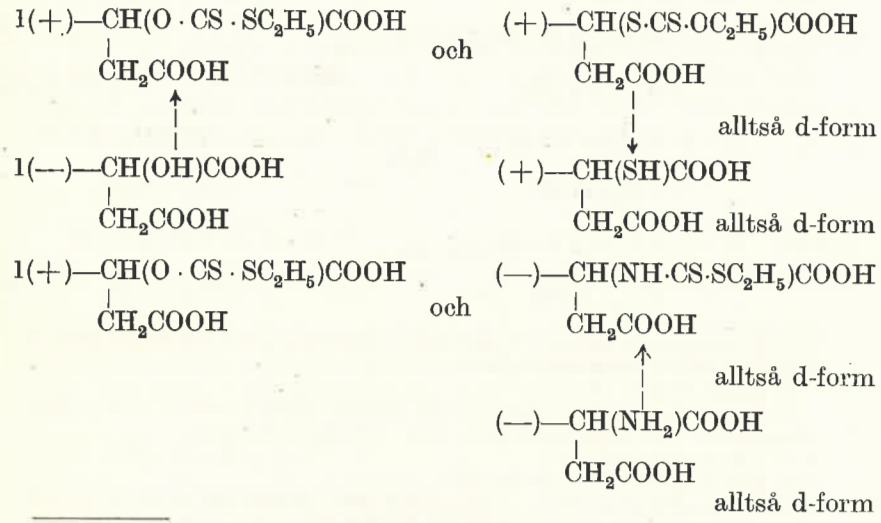
[2]) Se bl. a. *Waldens* ovan anförda monografi samt föredr:s uppsatser i ämnet i Svensk Kemisk Tidskrift (2 och 3).

ifrån *Waldens* (1899) egen uppfattning av omställningen som resultat av någon undantagsvis inträdande och därför »anormal» reaktion (4) över *Fischers* (1911), »dass die *Waldens*che Umkehrung nicht als Umlagerung im gewöhnlichen Sinne aufgefasst werden darf, sondern ein normaler Vorgang ist und im allgemeinen ebenso leicht erfolgen kann, wie ihr Gegenteil» (5), och föredr:s (1926), att omställning i regel inträffar, och att endast vid vissa intramolekulara förlopp konfigurationen bibehålles (6), till *Olsons* (1933), att omställning alltid inträder vid substitutioner, som beröra asymmetriskt kol, så att slutprodukten får den mot utgångsmaterialets motsatta konfigurationen, om en reaktionsserie omfattat ett udda antal sådana substitutioner, men samma konfiguration, om detta antal är jämnt (7).

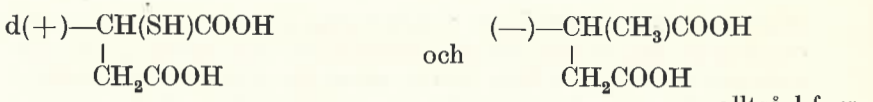
Eftersom särskilt inom bärnstenssyregruppen ett stort och jämförelsevis mångsidigt material till bedömandet av den *Waldens*ka omlagringens frekvens föreligger, och då vi dessutom numera tack vare *Fredgas* »kvasiracemat»-metod (8) har en möjlighet till konfigurationsbestämningar, som åtminstone hittills ej lett till några inbördes motsägelser, så har det synts föredr. motiverat att efterse, i vad mån den radikala *Olson*ska tesen härvidlag kan upprätthållas eller ej.

Med utgångspunkt från l-konfigurationen för (—)-äppelsyran och under antagande av, att ej någon omställning är att befara vid substitutioner, som ej träffa asymmetriskt kol[3]), bliva resultaten av *Fredgas* försök med substituerade bärnstenssyror de i det följande sammanställda.

Kvasiracemater uppkomma av:

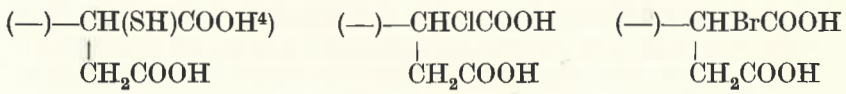


[3]) Sådana reaktioner utmärkas i formlerna med streckade pilar.



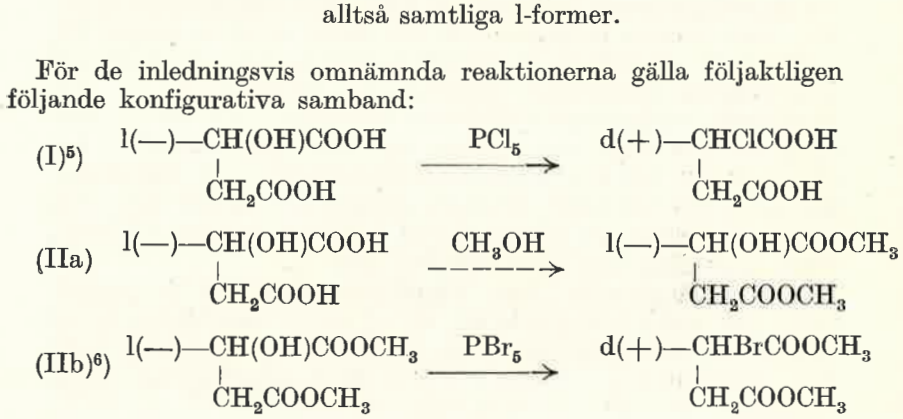
alltså l-form

Fasta lösningar uppkomma av l(—)—$CH(CH_3)COOH$ och
CH_2COOH

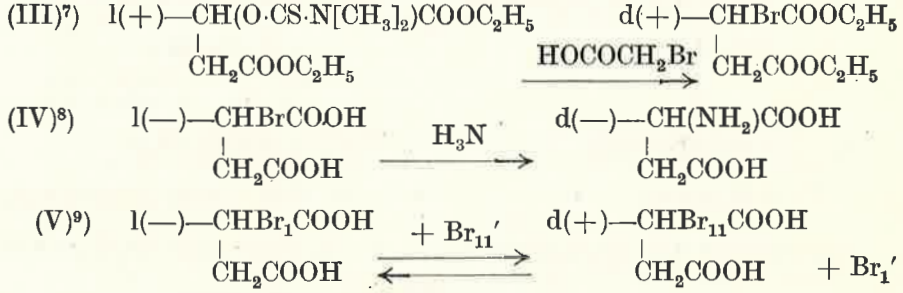


alltså samtliga l-former.

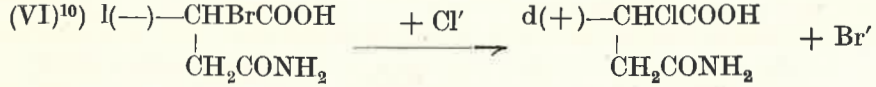
För de inledningsvis omnämnda reaktionerna gälla följaktligen följande konfigurativa samband:



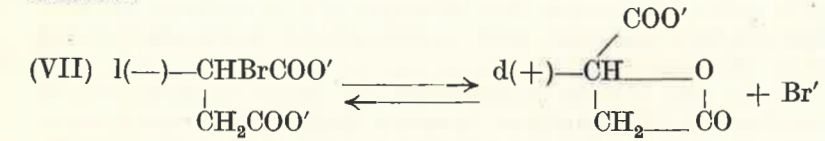
Härtill kunna läggas:



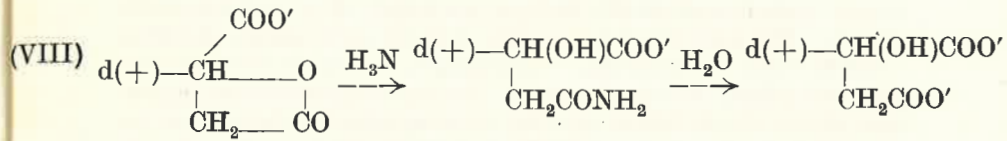
4) I verkligheten använde *Fredga* här (+)-syrorna, men för översiktlighetens skull har fördr. kastat om tecknen.
5) Enligt *Walden* (9).
6) Enligt *Walden* (10). Motsvarande resultat erhöllos med l(—)-äppelsyredietylestern och fosforpentaklorid, resp. fosforpentabromid.
7) Enligt *Holmberg* (11).
8) Enligt *Fischer* och *Raske* (12).
9) Enligt *Holmberg* (13). — På samma sätt racemiseras enligt *Olson* och *Long* (14) aktiv klorbärnstenssyra av klorjon och enligt *Holmberg* (15) aktiv jodbärnstenssyra av jodjon.



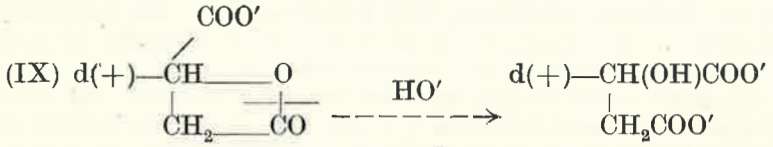
Förhållandena vid monohalogenbärnstenssyrornas överförande till äppelsyror ha i flere hänseenden befunnits vara synnerligen komplicerade. Så erhåller man exempelvis oxisyra endast vid arbete i från början något så när neutral lösning, enär i annat fall fumarsyra blir huvudprodukt, men också i sådan lösning försiggår hydrolysen över ett mellanstadium, vilket samtidiga mätningar av vridningsändring, bromidjon- och syraproduktion i en lösning av l(—)-brombärnstenssyrat natron givit vid handen[11]). Denna mellanprodukt har befunnits utgöras av d(+)-äppelsyrans β-lakton[12]), bildad enligt schemat:



och för vilken konstitutionen liksom konfigurationen bevisas av, att den av ammoniak överföres till d(+)-malamidsyra, hydrolyserbar till d(+)-äppelsyra enligt:

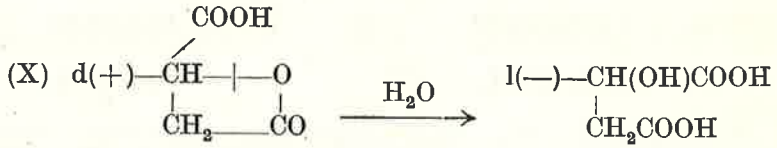


När så samma lakton av alkali förtvålas till d(+)-äppelsyra, kan detta betyda, att hydroxyljonen ej bryter bindningen emellan karbinolgruppens kol och syre, utan mellan detta syre och karbonylkolet enligt:

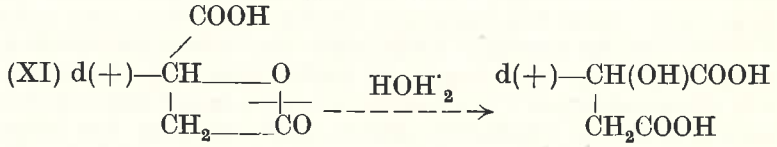


Av vatten hydrolyseras laktonäppelsyran utan nämnvärd vätejonkatalys, och produktens vridningsförhållande tyder på, att den rena vattenadditionen sker enligt:

10) Enligt *Holmberg* (16).
11) Enligt *Holmberg* (17).
12) Enligt *Holmberg* (13, 15 och 18). — Se ock *Bancroft* och *Davis* (19). (När dessa förff. antaga α-struktur för laktonen i fråga, torde de bl. a. ha förbisett resultatet av dess omsättning med ammoniak.)



under det att det vätejonkatalyserade förloppet, i den mån detta kan spela in, förlöper enligt:



I överensstämmelse med förhållandena vid reaktionerna (IX) och (XI) förlöper förtvålningen och hydrolysen av vanliga karbonsyreestrar med asymmetriskt karbinolkol också utan omställning[13]).

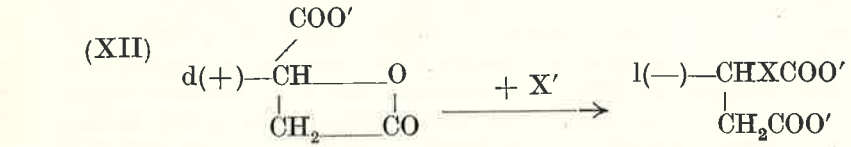
Enligt den anförda mekanismen vid brombärnstenssyrans[14]) överförande till äppelsyra kommer systemets vätejonkoncentration vid den intermediära laktonens hydrolys att vara bestämmande för produktens optiska karaktär, och exempelvis silverjonens roll vid nämnda förlopp blir närmast, att den genom att avlägsna bromidjonen ur lösningen kommer att gynna reaktionens (VII) förlopp åt höger, d. v. s. laktonbildningen. Härmed överensstämma i stort sett också *Waldens* i inledningen omnämnda iakttagelser, ehuru t. ex. kuprijonens betydelse för uppkomsten av en högervridande äppelsyra synes strida häremot. Nu visar emellertid denna jon en utpräglad benägenhet att bilda komplexa joner med oxisyror, och det ligger därför nära till hands att tolka densammas roll härvidlag såsom beroende på, att exempelvis jonen HOCu' analogt med vätejonen i reaktion (XI) utan ingrepp vid det asymmetriska kolet kan överföra laktonäppelsyran till äppelsyra. Som en bekräftelse härpå kan nämnas, att kuprisalter liksom syror katalysera hydrolysen av acetylerade oxisyror enligt vad föredr. direkt kunnat visa (22).

I detta sammanhang kan det förtjäna nämnas, att också β-halogensuccinamidsyrorna ytterst lätt avspjälka haloidväte under bildning av fumaramidsyra. Enda sättet att komma från l(—)-β-klorsuccinamidsyran till motsvarande malamidsyra var därför att genomföra hydrolysen vid närvaro av silversalter (23). Härvid uppkom l(—)-malamidsyra, och någon omställning inträffade alltså ej, vilket skulle kunna betyda, att även här en reaktionsserie analog med (VII) och (X) genom-

[13]) Se bl. a. *Holmberg* (20) och *Polanyi* och *Szabo* (21).
[14]) På analogt sätt ligga förhållandena till vid klor- och jodbärnstenssyrorna.

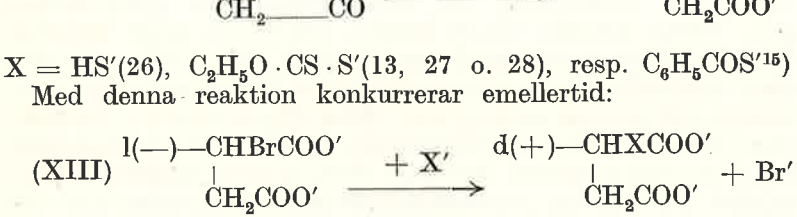
lupits. Den intermediära laktonen skulle i så fall här ha haft α-konstitution, och till stöd härför kan nämnas, att föredr. för länge sedan (24 o. 25) av kinetiska skäl ansett sig böra räkna med en sådan lakton som mellanprodukt vid α-bromsmörsyrans hydrolytiska spjälkning.

Förutom med haloidsalter enligt den från höger till vänster lästa reaktionen (VII) omsätter sig laktonäppelsyran också med tiosalter, såsom med sulfhydrat, xantogenat och tiobenzoat. Det steriska resultatet blir:



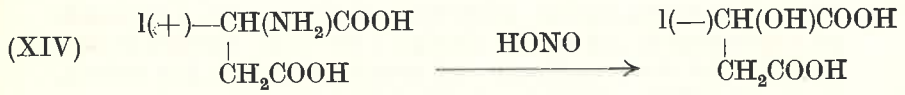
X = HS'(26), $C_2H_5O \cdot CS \cdot S'$(13, 27 o. 28), resp. C_6H_5COS'[15])

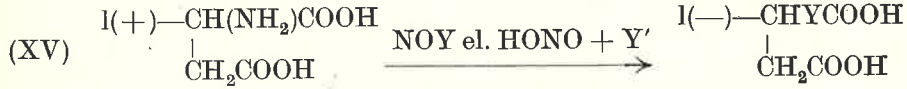
Med denna reaktion konkurrerar emellertid:



och följden blir, att försöksbetingelser, som gynna denna bimolekulara reaktion (XIII), samtidigt gynna uppkomsten av högervridande produkt. Som en bekräftelse härpå kan nämnas, att l(—)-brombärnstenssyran i egensur lösning, där laktoniseringshastigheten är minimal, med tiobenzoat ger en praktiskt taget ren d(+)-benzoyltioäppelsyra (jämför reaktion (V)), och att l(—)-β-bromsuccinamidsyran oberoende av koncentrationsförhållanden m. m. med xantogenat endast lämnar d(+)-produkt (29).

Vid de inledningsvis omnämnda omsättningarna mellan asparaginsyra och salpetersyrlighet eller nitrosylhalogenid, resp. salpetersyrlighet och haloidsalt, komma följande steriska samband att gälla:





Y = Cl eller Br

[15]) Enligt ännu ej publicerade försök av föredr.

På motsvarande sätt reagerar asparaginet med ifrågavarande ämnen, varemot enligt *Fischer* och *Raske* (12) (—)-asparaginsyreetylestern med kvävoxid och brom, resp. enligt förf. (30) med salpetersyrlighet och klorid eller bromid, lämnar (+)-halogenbärnstenssyreester, alltså enligt:

(XVI)

$$\begin{array}{l} l(-)\text{—}CH(NH_2)COOC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad CH_2COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{\text{NOY el. HONO}+Y'} \begin{array}{l} d(+)\text{—}CHYCOOC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad CH_2COOC_2H_5 \end{array}$$

och i den mån samma asparaginsyreester med salpetersyrlighet ger en aktiv äppelsyreester, är också denna d(+)-form (30).

Med undantag för diazoteringen av asparaginsyran ha sålunda omställningar inträffat vid samtliga de ovan anförda reaktioner, där substitution vid det asymmetriska kolet försiggått. Detta betyder till en början, att föredr. måst uppgiva sin i inledningen omnämnda uppfattning, att konfigurationen skulle bibehållas vid vissa monomolekulara förlopp, och alltså bort komma till samma mening som *Olson* (7), d. v. s. att omställning städse inträffar vid reaktioner, som beröra asymmetriskt kol. Som redan antytts bekräftas dock ej detta alldeles undantagslöst av det här sammanställda materialet, utan för att få tesen att gälla också vid reaktionerna (XIV) och (XV) erfordras påvisandet av ett mellanled, som rättvänder produkten. Liksom *Kenyon* och *Phillips* (31) antagit mjölksyrelakton som mellanprodukt vid alaninets omsättning med salpetersyrlighet, skulle det kunna ligga ytterst nära till hands att låta laktonäppelsyran spela rollen av en sådan produkt vid asparaginsyrans motsvarande reaktion, men något stöd härför kunde förf. ej finna vid en i detta (outtalade) syfte företagen undersökning (30) över salpetersyrlighetens inverkan på denna syra och dess ester. Ej heller en del (ej publicerade) försök att på andra vägar påvisa det efemära uppträdandet av laktonäppelsyran vid nämnda reaktion ha lett till positivt resultat, och eftersom det torde vara svårt att komma med något annat plausibelt förslag till undanrödjande av svårigheterna härvidlag, bjuder försiktigheten att man alltjämt räknar med möjligheten av bibehållen konfiguration även vid reaktioner, som i avseende på asymmetriskt kol endast förlöpa i ett steg. Statistiskt sett förefaller det dock motiverat att numera beteckna just sådana, ej av omställning åtföljda, reaktioner såsom »anormala».

Litteraturförteckning:

1. *P. Walden:* Optische Umkehrerscheinungen, Braunschweig 1919.
2. *B. Holmberg,* Svensk Kemisk Tidskrift *39,* 1 (1927).
3. —»— Svensk Kemisk Tidskrift *41,* 60 (1929).
4. *P. Walden,* B. *32,* 1848 (1899).
5. *E. Fischer,* A. *381,* 123 (1911).
6. *B. Holmberg,* B. *59,* 125 (1926).
7. *A. R. Olson,* Journ. chem. Phys. *1,* 418 (1933).
8. *A. Fredga, The Svedberg*-boken, Uppsala 1944, sid. 261.
9. *P. Walden,* B. *26,* 215 (1893).
10. —»— B. *28,* 1289 (1895).
11. *B. Holmberg,* B. *58,* 1822 (1925).
12. *E. Fischer* und *K. Raske,* B. *40,* 1051 (1907).
13. *B. Holmberg,* Journ. prakt. Chem. [2] *88,* 553 (1913).
14. *A. R. Olson* and *F. A. Long,* Journ. Am. chem. Soc. *56,* 1294 (1934).
15. *B. Holmberg,* Arkiv för kemi, mineral. o. geol. *6,* N:o 23 (1917).
16. —»— B. *59,* 1569 (1926).
17. —»— » *45,* 1713 (1912).
18. —»— Svensk Kemisk Tidskrift *30,* 190 (1918).
19. *W. D. Bancroft* and *H. L. Davis,* Journ. Phys. Chem. *35,* 1253 (1931).
20. *B. Holmberg,* B. *45,* 2997 (1912).
21. *M. Polanyi* and *A. L. Szabo,* Trans. Faraday Soc. *30,* 508 (1934).
22. *B. Holmberg,* B. *60,* 2185 (1927).
23. —»— » *59,* 1569 (1926).
24. —»— Ztschr. f. physik. Chem. *80,* 590 (1912).
25. —»— » » » » *84,* 451 (1913).
26. —»— Arkiv för kemi o. s. v. *6,* N:o 1 (1915).
27. —»— B. *47,* 167 (1914).
28. —»— Arkiv för kemi o. s. v. *6,* N:o 8 (1916).
29. —»— och *K. J. Lenander,* Arkiv för kemi o. s. v. *6,* N:o 17 (1917).
30. —»— B. *61,* 1893 (1928).
31. *J. Kenyon* and *H. Phillips,* Trans. Faraday Soc. *26,* 451 (1930).

Om granens lignin.

Av

Bror Holmberg.

Föredrag i Finska Kemistsamfundet i Helsingfors den 24 oktober 1945.

I slutet av 1830-talet fann *Payen*, att man från trä eller andra växtmaterialier med salpetersyra kan bortoxidera kolrikare, av honom såsom »inkrusterande ämnen» betecknade inblandningar, varefter med stärkelse och dextrin isomer *cellulosa* återstår. *F. Schulze*, som ett tjugotal år senare fortsatte *Payens* försök, fann den återstående cellulosan utgöra omkring hälften av det oxiderade träprovet, och den bortskaffade delen betecknade han som *lignin*, en benämning, som förut *Berzelius* använt för träsubstansen i dess helhet. Vid ungefär samma tid uttogo engelsmannen *Watt* och amerikanaren *Burgess* patenter på framställning av pappersmassa genom upphettning av trä med alkalilut under tryck, och tio år senare erhöll amerikanaren *Tilghman* patent på behandling av trä m. m. med bisulfitlösningar för samma ändamål, en process, som i början av 1870-talet på nytt uppfanns av svensken *Ekman* och tysken *Mitscherlich*. Under årens lopp hade därjämte dittills också en del andra iakttagelser beträffande träprovers förhållande till kemiska reagenser gjorts, vilka såsom icke tillkommande cellulosan i stället måste tillskrivas ligninet, såsom gulfärgning med anilinsalter, rödfärgning med pyrrol och saltsyra, blåfärgning med fenol och samma syra, uppkomsten av fenoler vid torrdestillation av trä och av pyrokatekinliknande ämnen vid dess smältning med alkali. Hydrolysförsök med olika växtprover ledde så *E. Schulze* i början av 1890-talet till upptäckten, att dessa förutom cellulosa även innehålla en del kolhydrater, som lätt kunna överföras till lösliga sockerarter, men också äro lättillgängliga för oxidation, och med sammanfattning av dessa under benämningen *hemicellulosa* komma vi alltså till att den från accessoriska ämnen vederbörligen befriade träsubstansen består av hemicellulosa, cellulosa och lignin.

Det sålunda genom sin lättillgänglighet för oxidationsmedel men resistens mot hydrolyserande agentier utmärkta ligninet har stundom — också på senaste tid — uppfattats som en komplicerad blandning av olika slags ämnen, men genom *Klasons* undersökningar i början av 1890-talet av ligninprodukter, som han isolerat såväl ur svartlut från natroncellulosaprocessen som ur avfallslut från framställning av cellulosa enligt bisulfitförfarandet och ur lösningar, som han erhållit genom kokning av granträ med svavelsyrehaltig alkohol, framgick det, att dessa produkter trots avsevärda olikheter i yttre avseende dock uppvisade en så ensartad elementarsammansättning, att man måste tillskriva deras ursprung, ligninet, en viss kemisk individualitet. Nästa fråga blev då, vilken kemisk konstitution detta lignin har, och med utforskandet härav arbetade *Klason* allt intill sin bortgång vid nära 89 års ålder den 1 januari 1937.

I alla *Klasons* ligninarbeten från och med år 1897 återkommer antagandet, att ligninet är besläktat med koniferinet[1]), resp. dettas aglykon, koniferylalkoholen, och denna alkohol, eventuellt hydratiserad till en guajakylpropylenglykol eller hydroxylerad till guajakylglycerin, står allt jämt i främsta rummet bland de byggnadselement för barrträsligninet, som ligninkemisterna (såsom *Freudenberg*, *Hibbert*, *Hägglund* m. fl.) spekulera över. Trots allt arbete, som under detta århundrade nedlagts på ligninets utforskande, är dock frågan om dess konstitution ännu på åtskilliga punkter svävande, vilket i främsta rummet torde bero på, att ligninet så snart som det lösgjorts från sina följeslagare i träet undergår sekundära omvandlingar, innebärande kondensationer under vattenutträde och molekylförstoring och möjligtvis också uppkomst av nya kol-kol-bindningar.

När föredr. efter en del arbeten med sulfitavfallslut och med svartlut kommit till insikt om nämnda förhållande, uppställdes som arbetsprogram att söka finna någon utväg till isolering av lignin under så pass milda betingelser, att dess struktur i största möjliga grad blev bibehållen. I detta syfte och för att kanske samtidigt komma till någon uppfattning om ligninets förekomstsätt i träet igångsatte föredr. för snart 25 år sedan en del alkoholysförsök med granträ, varvid detta upphettades med dels natriumalkoholathaltig, dels klorvätehaltig alkohol. Resultatet härav blev, att alkoholatet var utan inverkan, medan det var möjligt att med den klorvätehaltiga alkoholen till hjälp få bortåt hälften av ett granträsprovs lignin utlöst[2]).

---

[1]) Samma tanke finnes antydd av *Tiemann* och *Mendelsohn* i B. *8*, 1139 (1875).

[2]) *B. Holmberg* och *S. Runius*, Sv. Kem. Tidskr., *37*, 189 (1925).

Den utlösta delen hade sammansättningen $C_9H_{7,5}O_2(OCH_3)(OC_2H_5)_{0,5}$, och resultatet tolkades så, att ligninet i träet förefinnes såsom en glykosidartad förening med hemicellulosan, vilken vid processen genom omacetalisering avspjälkas under uppkomst av alkohollöslig ligninacetal, och att ej allt ligninet övergick till sådan produkt ansågs bero på en detta träffande, med acetalbildningen konkurrerande denaturering under inflytande av det katalyserande klorvätet. Nästa steg blev därför att söka finna något ämne, som hastigare än etylalkoholen kunde tänkas reagera med ligninet, och med utgångspunkt från dettas supponerade aldehydnatur försöktes först en merkaptalisering med benzylmerkaptan. Denna befanns nu verkligen villigt reagera med ligninet, men de uppkommande produkternas fysikaliska egenskaper och besvärande lukt medförde så bestämda olägenheter, att försök också anställdes med tioglykolsyran. Denna merkaptosyra visade sig så väl lämpad för ändamålet, att ett betydande arbete nedlades på utarbetandet av ett standardförfarande för träuppslutning med dess tillhjälp[3]). Härvid kom föredr. för en tid att stanna vid det senare s. k. A-förfarandet, enligt vilket 10 g träpulver i vattenbad under 4 timmar upphettas med 5 g tioglykolsyra i 50 ml 2-n. saltsyra, varpå olöst material avsuges, tvättas med vatten och därpå under ett dygn behandlas med 100 ml 0,5-n. natronlut. Därefter frånfiltrerad lutlösning jämte tvättvatten surgöres, varvid bildade och av alkalit utlösta lignintioglykolsyror utfällas som ostig, snart pulverformig massa, i vattenbadsvärme halvfast och efter avsvalning spröd och hartsig samt innehållande ungefär 90 % av träprovets lignin[4]).

Eftersom den angivna metoden gav säkert reproducerbara resultat, tillämpades den på 17 stycken olika prover av granträ, tagna av träd från olika växtplatser, från skilda delar av samma stam, från grenar och från rötter. Sammansättningen hos de sålunda erhållna produkterna framgår av tabell I.

[3]) *B. Holmberg*, Ingeniörsvetenskapsakademiens Handl., Nr *103* (1930).
[4]) Återstoden av ligninet kan med samma sammansättning på produkten erhållas utlöst genom förnyad behandling med tioglykolsyra på samma sätt.

Tabell I.

Alkaliprodukter av 10 g trämjöl, 5 g $HOCOCH_2SH$ och 50 ml 2-n. HCl.

Prov n:r	% C	% H	% O	% S	% OCH_3
1	55,70	5,28	28,84	10,18	11,33
2	55,40	5,20	29,79	9,61	11,65
3	55,19	5,31	29,56	9,94	11,68
4	55,13	5,36	29,52	9,99	11,65
5	55,09	5,15	29,83	9,93	12,06
6	55,18	5,22	29,46	10,14	11,44
7	55,18	5,40	29,23	10,19	11,74
8	55,09	5,19	29,80	9,92	11,32
9	55,00	5,24	29,57	10,19	11,31
10	55,76	5,29	28,82	10,13	11,23
11	55,08	5,19	29,78	9,95	11,65
12	55,65	5,26	29,28	9,81	10,82
13	55,31	5,36	29,65	9,68	11,73
14	55,19	5,26	29,68	9,87	10,68
15	54,92	5,33	29,57	10,18	11,73
16	55,32	5,26	29,40	10,02	11,04
17	55,68	5,23	29,68	9,41	11,71
Medeltal:	55,28	5,26	29,47	9,95	11,46

Formel: $C_9H_{7,94}O_{2,12}(OCH_3)_{0,92}(SCH_2COOH)_{0,77}$.
Stamsubst.: $C_9H_{9,63}O_{3,81} = C_9H_{10}O_4 - 0,2\ H_2O$.

För att efterse, om också ligninet i andra växter kan lämna lika vederhäftiga reaktionsprodukter med tioglykolsyran, underkastade föredr.[1]) prover av 62 stycken olika växter, representerande hela det botaniska systemet, samma behandling med denna syra, varvid alger, svampar (med undantag möjligen för fnöskesvampen), lavar och lägre mossor befunnos vara ligninfria, björnmossa, skavgräs och ormbunkar lämnade ligninartade ämnen av växlande sammansättning, lummer och barrträd alldeles överensstämde med granen samt de högre växterna gåvo lignintioglykolsyror, som voro metoxyl- och därmed också syrerikare än de ur barrträd erhållna.

Parallellt med de direkta växtförsöken utfördes även en del modellförsök beträffande tioglykolsyrans inverkan på andra ämnen, varvid i enlighet med utgångspunkten för arbetet först karbonylföreningar av olika slag omsattes med denna syra. Som det emellertid vore tänkbart, att ligninets omsättning med densamma också kunde bero på, att denna adderades till en eventuellt genom vattenavspjälkning uppkommen dubbelbindning, utfördes även ett försök med kanelalkohol[2]), varvid dock ej resultatet blev det förväntade, ty i stället för att anlagras till etylenbindningen kondenserades merkaptogruppen med karbinolen, så att cinnamyltioglykolsyra uppkom:

[1]) *B. Holmberg*, Ingeniörsvetenskapsakademiens Handl., Nr *131* (1934).
[2]) *B. Holmberg*, Journ. f. prakt. Chem., [2] *141*, 93 (1934).

$$C_6H_5CH{:}\ CHCH_2 \cdot OH + HSCH_2COOH = C_6H_5CH{:}\ CHCH_2 \cdot SCH_2COOH + H_2O.$$

På samma sätt kunna tertiära alkoholer och arylkarbinoler reagera med tioglykolsyran, och det visade sig sedermera[3]), att alkoholer av sistnämnda slag också med bisulfit kunna reagera på analogt sätt, alltså under bildning av sulfonsyra enligt:

$$C_6H_5CH(CH_3) \cdot OH + HSO_3Na = C_6H_5CH(CH_3) \cdot SO_3Na + H_2O.$$

Eftersom alltså α-fenetylalkoholen i viss mån kan tjäna som modell för ligninet, så kan den sista anförda formeln tänkas återgiva reaktionsförloppet vid ligninets utlösning under sulfitcellulosakokningen.

Flere möjligheter att tyda reaktionsmekanismen vid tioglykolsyrans omsättning med lignin förefinnas tydligen, och på grund härav återupptogs studiet av denna syras inverkan på granträ på så sätt, att dels mängden av densamma ökades och saltsyremängden minskades, dels på olika sätt kemiskt förbehandlade träprover underkastades tioglykolsyrebehandlingar såväl enligt det ursprungliga A-förfarandet som enligt ett B-förfarande, bestående i användning av 50 g tioglykolsyra och blott 5 ml 2-n. saltsyra pr 10 g träprov. Resultaten av några sådana försök framgå av tabell II.

Tabell II.

A: 10 g trämjöl, 5 g $HOCOCH_2SH$ och 50 ml 2-n. HCl
B: » » » 50 » » » 5 » » » »

Li-ThA: 3,1 g. $C_9H_{7,92}O_{2,06}(OCH_3)_{0,96}(SCH_2COOH)_{0,77}$
Mol.v. 9500 = 38 × 249
Stamsubst. $C_9H_{9,65}O_{3,79}$ korr. $C_9H_{9,77}O_{3,85}$

Li-ThB: 3,5 g. $C_9H_{7,62}O_{1,93}(OCH_3)_{0,97}(SCH_2COOH)_{1,03}$
Mol. v. 10900 = 40 × 270
Stamsubst. $C_9H_{9,62}O_{3,93}$, korr. $C_9H_{9,90}O_{4,07}$

Li-ThAB: $C_9H_{7,76}O_{1,84}(OCH_3)_{0,96}(SCH_2COOH)_{1,20}$
Mol. v. 4000 = 14 × 284
Stamsubst. $C_9H_{9,92}O_{4,00}$, korr. $C_9H_{10,05}O_{4,06}$

Etyllignin: $C_9H_{7,5}O_2(OCH_3)(OC_2H_5)_{0,5}$
Stamsubst. $C_9H_9O_{3,5}$

Etyl-Li-ThB: $C_9H_{7,21}O_{1,63}(OCH_3)_{0,84}(SCH_2COOH)_{0,84}$
Stamsubst. $C_9H_{8,89}O_{3,31}$

[3]) *S. Hedén* och *B. Holmberg*, Sv. Kem. Tidskr., *48*, 207 (1936).

HCl-Li-ThA₁: 0,2 g.

HCl-Li-ThA₂: 1,7 g. $C_9H_{7,12}O_{1,78}(OCH_3)_{0,97}(SCH_2COOH)_{0,62}$
Mol. v. 10400 = 45 × 230
Stamsubst. $C_9H_{8,71}O_{3,37}$

HCl-LiThA₃: (Ur olöst) 1,4 g. $C_9H_{7,18}O_{1,81}(OCH_3)_{0,97}(SCH_2COOH)_{0,64}$
Mol. v. 33900 = 146 × 232
Stamsubst. $C_9H_{8,79}O_{3,42}$

HCl-Li-ThB₁: 0,4 g, eterlösl.

HCl-Li-ThB₂: 3,0 g. $C_9H_{8,06}O_{2,01}(OCH_3)_{0,95}(SCH_2COOH)_{0,86}$
Mol. v. 12800 = 50 × 256
Stamsubst. $C_9H_{9,87}O_{3,82}$

NaOH-Li-ThA₁: 0,05 g.

NaOH-Li-ThA₂: 2,1 g. $C_9H_{7,29}O_{2,07}(OCH_3)_{0,95}(SCH_2COOH)_{0,66}$
Mol.v. 13300 = 56 × 238
Stamsubst. $C_9H_{8,90}O_{3,68}$

Br-lutslign., Bl2b: 2,0 g. $C_9H_{7,44}O_{4,09}Br_{0,33}(OCH_3)_{0,70}$(229,1)
Mol.v. 32 × 229. — Ekv.v. direkt 229/0,69, efter 1 d. förtvåln. 229/1,00, efter 2 d. d:o229/1,09
Stamsubst. $C_9H_{8,47}O_{4,79}$, korr. $C_9H_9O_5$

Bl2bm₂: $C_9H_{6,71}O_{3,21}Br_{0,18}(OCH_3)_{1,41}$
Stamsubst. $C_9H_{8,30}O_{4,62}$

Bl2bm₂-Li-ThB: $C_9H_{6,82}O_{3,11}Br_{0,15}(OCH_3)_{1,09}(SCH_2COOH)_{0,50}$
Stamsubst. $C_9H_{9,56}O_{4,70}$

De i tabell 2 angivna molekylvikterna äro bestämda genom ultracentrifugeringar av *Gralén*[1]) på professor *The Svedbergs* institution, formlerna för stamsubstanserna äro härledda av de ur elementarananalyserna och metoxylbestämningarna beräknade, till C_9-komplexer hänförda, empiriska formlerna genom utbyten av metoxyler och tioglykolsyrerester mot hydroxyl, och i de korrigerade formlerna ha mot förefintliga förtvålbara grupper svarande mängder vatten tillagts. Beteckningen *Li-Th AB* innebär, att en enligt A-förfarandet erhållen produkt behandlats vidare enligt B-förfarandet. Om det anförda etylligninet har redan ovan talats; i HCl-försöken användes träprover, som under 4 timmar upphettats i vattenbad med 2-n.

[1]) *B. Holmberg* u. *N. Gralén*, Ingeniörsvetenskapsakademiens Handl., Nr *162* (1942).

saltsyra; i NaOH-försöken ha proverna behandlats på samma sätt med 1-n. natronlut, och bromlutsligninet har med hjälp av det antydda reagenset direkt oxiderats i och lösts ut ur träet samt i m-preparaten därpå metylerats med dimetylsulfat[2]). — Av tabellen framgår, att det nativa granligninet kan anses vara uppbyggt av metylerade $C_9H_{10}O_4$-komplexer, vilka vid inverkan av syror och i någon mån också av alkalier förlora något vatten under mer eller mindre reversibel ökning av molekylstorleken och minskning av förmågan att reagera med tioglykolsyran, samt att samma lignin av bromlut under bibehållande av molekylstorleken oxideras upp till syror med en karboxylgrupp pr C_9-komplex, resp. 2 sådana grupper pr C_{18}-enhet, varvid samtidigt reaktionsförmågan gent emot tioglykolsyran kvantitativt sett nedsättes till ungefär hälften.

Förutom tioglykolsyran ha också en del andra merkaptosyror prövats såsom ligninreagens. Härvid[3]) arbetades enligt A-förfarandet, ehuru med den skillnad, att erhållna reaktionsmassor först behandlades med sprit, varpå därvid utlösta produkter renades genom omfällning ur sodalösning (vid den senare[4]) undersökta tiohydrakrylsyran också ur lutlösning), då de med 1 betecknade preparaten erhöllos. Vid därpå följande begandlingar av reaktionsmassorna med lut o. s. v. erhöllos så preparaten 2. De i nämnvärdare mängder erhållna produkterna analyserades, och ur analyserna beräknades formler $C_9H_hO_o(OCH_3)_m(SCH_2COOH)_t$ o. s. v. med resultat, som framgå av tabell III.

Tabell III.

Ligninprodukt med	g	h	o	m	t
tioglykolsyra, 1	0,2	7,99	1,67	0,95	1,14
» 2	3,0	7,83	2,12	0,92	0,795
tiomjölksyra, 1	0,4	—	—	—	—
» 2	2,6	8,01	2,15	0,92	0,68
tiohydrakrylsyra, 1	0,35	8,06	1,81	0,84	1,34
» 2	3,4	7,81	1,99	0,95	0,98
α-merkapto-isosmörsyra, 1	1,9	8,41	1,97	0,91	0,84
» » 2	1,3	8,00	2,39	0,93	0,65
tioäppelsyra, 1	0,15	—	—	—	—
» 2	2,3	8,58	2,14	0,95	0,61
tiocitramalsyra, 1	0,4	—	—	—	—
» 2	1,2	8,20	2,28	0,90	0,54

Genom utbyte av metoxyler och merkaptosyrerester mot hydroxyl kommer man från de i tabell 3 angivna värdena till de i tabell IV för h och o i granligninets stamsubstans eller byggnadselement $C_9H_hO_o$ anförda.

[2]) *B. Holmberg*, B. *75*, 1760 (1942).
[3]) *B. Holmberg*, B. *69*, 115 (1936),
[4]) *B. Holmberg*, Arkiv för kemi, mineral. o. geol., *21 A*. N:o 10 (1945).

Tabell IV

Lignin ur produkt med	S/C_9	h	o
tioglykolsyra, 1	1,14	10,08	3,76
» 2	0,795	9,55	3,84
tiomjölksyra, 2	0,68	9,61	3,75
tiohydrakrylsyra, 1	1,34	10,24	3,99
» 2	0,98	9,74	3,92
α-merkapto-isosmörsyra, 1	0,84	10,16	3,72
» » 2	0,65	9,58	3,97
tioäppelsyra, 2	0,61	10,14	3,70
tiocitramalsyra, 2	0,54	9,64	3,72

De till slut återstående, olösta och vederbörligen ytterligare renade cellulosamassornas mängder, halter av svavel och aska samt färgningar med floroglucin i 5-n. saltsyra (+ + + betyder lika stark färgning som med trämaterialet direkt) framgå av tabell V.

Tabell V.

Cellulosarest med	g	% S	% aska	Wiesner
tioglykolsyra	5,0	0,57	1,37	+ +
tiomjölksyra	5,3	0,85	1,58	+ +
tiohydrakrylsyra	4,5	spår	0,47	+
α-merkapto-isosmörsyra	4,7	0,69	0,69	+ +
tioäppelsyra	5,1	0,67	2,76	+ +
tiocitramalsyra	6,6	1,84	3,74	+ + +

Såväl i fråga om utlöst mängd lignin som beträffande de erhållna produkternas sammansättning har sålunda tiohydrakrylsyran[1]) befunnits vara de andra merkaptosyrorna överlägsen, och försöken med nämnda syra ha därför fortsatts i flere riktningar, bl. a. genom anställande också av B-försök samt genom upprepade behandlingar av primärt erhållna A- och B-preparat enligt B-förfarandet. Ur analyserna ha dels som ovan (substitution), dels genom utbyte av metoxyl mot hydroxyl men med frånragande av tiohydrakrylsyran utan ersättning (motsvarande att denna anlagrats till ligninet genom addition) h- och o-värden för ligninets byggnadselement beräknats, varvid de i tabell VI angivna, för förekommande estergrupper korrigerade värdena erhållits.

[1] (För den i tabell III angivna lignintiohydrakrylsyran 2 har civilingenjör *Bertil Enokson* i Upsala genom ultracentrifugering funnit molekylvikten 6000, alltså lägre än för motsvarande lignintioglykolsyra enligt tabell 2 (9500).

Tabell VI.

Preparat	S/C_9	Substitution		Addition	
		h	o	h	o
Li-Tk1A	0,83	9,80	3,83	8,14	3,00
Li-Tk3A_2a_1	0,94	9,65	3,90	7,77	2,96
Li-Tk3A_2	0,97	9,88	3,98	7,94	3,01
Li-Tk4A_2	0,98	9,92	3,92	7,96	2,94
Li-Tk2A_2	0,98	9,87	3,98	7,91	3,00
Li-Tk4A	1,02	9,82	4,07	7,78	3,05
Li-Tk1Ba	1,09	10,07	4,07	7,89	2,98
Li-Tk1B	1,16	10,22	4,06	7,90	2,90
Li-Tk2Ba	1,25	9,94	4,00	7,44	2,75
Li-Tk2B	1,35	10,13	4,19	7,43	2,84
Li-Tk3A_2B	1,42	10,08	3,96	7,24	2,54
Li-Tk2BB	1,42	10,04	3,84	7,20	2,42
Li-Tk1AB	1,49	10,03	3,98	7,05	2,49

Enligt denna tabell erhåller man alltså den bästa överensstämmelsen emellan h- och o-värdena för de olika preparaten om man antar, att mekanismen vid lignintiohydrakrylsyrornas bildning består i utbyte av hydroxyl mot merkaptosyrerest, ehuru osäkerheten i det anförda siffermaterialet ej utesluter medverkan av något additionsförlopp, och rent aritmetiskt gäller detta naturligtvis ännu mera om kondensationsförlopp emellan någon karbonylgrupp och merkaptosyran.

Anmärkningsvärt är emellertid, att vid tiohydrakrylsyran produkter kunnat erhållas med upp till 1,5 S pr C_9-komplex, och enbart omsättning emellan denna syra och en arylkarbinol pr sådan komplex räcker ej till härför. Förut anställda modellförsök med α-fenetylalkoholen ha därför utsträckts till fenylglykolen, och av denna och tioglykolsyra ha i själva verket kondensationsprodukter med 2 S pr molekyl kunnat erhållas[2]). Den ena av dessa bestod av fenylacetaldehydens merkaptal med nämnda syra, uppenbarligen bildad enligt schemat:

1 a. $C_6H_5CH(OH)CH_2OH = C_6H_5CH : CHOH + H_2O$,
1 b. $C_6H_5CH : CHOH = C_6H_5CH_2CHO$,
1 c. $C_6H_5CH_2CHO + 2\ HSCH_2COOH =$
$C_6H_5CH_2CH{:}(SCH_2COOH)_2 + H_2O$.

Samtidigt uppkom emellertid också styryl-bis-tioglykolsyra, vilket skulle kunna tolkas enligt reaktionsserien:

[2]) I ännu ej publicerade försök.

2 a. $C_6H_5CH(OH)CH_2OH + HSCH_2COOH = C_6H_5CH(CH_2OH)(SCH_2COOH) + H_2O$,

2 b. $C_6H_5CH(CH_2OH)(SCH_2COOH) = C_6H_5C(=CH_2)(SCH_2COOH) + H_2O$,

2 c. $C_6H_5C(=CH_2)(SCH_2COOH) + HSCH_2COOH = C_6H_5CH(CH_2SCH_2COOH)(SCH_2COOH)$.

I varje fall är det ett experimentellt faktum, att fenylglykolen kan omsätta sig med tioglykolsyran under förlust av båda sina hydroxyler, och följaktligen bör något motsvarande kunna vara fallet vid ligninet, därest detta såsom inledningsvis antytts är uppbyggt av guajakylglycerin, exempelvis enligt schemat:

$$— C_6H_3(OCH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 — O — C_6H_3(OCH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2O —$$

Avmetylerat får byggnadselementet i denna formel just sammansättningen $C_9H_{10}O_4$, men i träet torde man få föreställa sig ligninet förmedelts alkoholgrupper förankrat vid kolhydrat, sannolikt vid hemicellulosan, och givetvis kunna också i ligninet självt eterartade, eventuellt ringformiga, kombinationer förefinnas, vilka dock, liksom bindningarna till kolhydraten, upplösas vid omsättningen med en merkaptosyra, resp. mer eller mindre reversibelt övergå till andra kombinationer vid enbart syrapåverkan.

Av alla de förslag till formulering av granligninets konstitution, som hittills framställts, motsvarar utan tvivel guajakylglycerin-formeln bäst de samlade erfarenheterna på området, ehuru också denna har sina svagheter. Så förefinnas till exempel i denna formel två stycken asymmetriska kolatomer pr C_9-enhet, men någon optisk aktivitet har det oaktat ej kunnat konstateras hos något vederhäftigt ligninpreparat, och i vad mån de ovan antydda resultaten av föredr.:s bromlutsförsök äro förenliga med denna formel få de fortsatta försöken utvisa.

Photometric Determination of Pyridoxine in Pharmaceutical Preparations.

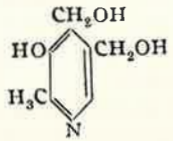
by

Teodor Canbäck, Stockholm and Maj-Lis Lindholm, Helsingfors.

(Apotekens Kontrollaboratorium, Stockholm).

In the year 1925 *Goldberger* discovered a defect disease among rats, which, on the basis of its analogy to human pellagra, be called »rat pellagra». Ten years later *Györgyi* among others succeeded in proving that this disease did not consist of shortage of the pellagra-protection-substance nicotinic acid, but was caused by a hitherto unknown protection-substance. That substance was called vitamin B_6. For a long time it was supposed that B_6 vitamin was important of living to rats only, but later on it has been proved that certain diseases in dogs, humans, and pigs must be explained as B_6 avitaminosis.

Vitamin B_6 or pyridoxine (adermin) is a crystal substance of the following constitution:



2-methyl-3-hydroxy-4, 5-di (hydroxy methyl-pyridine)

The vitamin was synthetised in 1939 partly by an American scientist-group *Harris-Folkers*, partly by a German group *Kuhn-Wendt-Westphal*.

Pyridoxine-hydrochloride melts between 206°—208° and is easily dissolvable in water it also dissolves in about 90 parts of

ethanol, but is difficult to dissolve in acetone and almost undissolvable in ether. The 1 $^0/_{00}$ water solution has about 3 pH's and gives with ferric chloride a red colour, with diazotized sulphanilic acid an orange-yellow azo-dyestuff, with reinecke salt and phosphorwolframic acid precipitations. The vitamin was absorbed from the acid solution by aluminiumoxide and could be eluered with alkalies $K_b = 6{,}2.10^{-10}$.

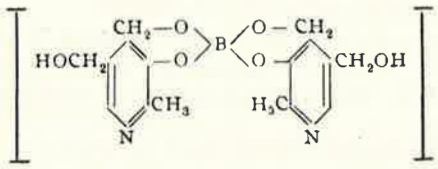
Pyridoxine has proved to be sensitive to light in an alkalinic »milieu», while it is very stable in diluted acid solution. Pyridoxine should be autoclaved without any loss, it can be released from protein in natural vitamin sources by extraction with boiling 5 M hydrochloric acid without becoming decomposed on that account. Pyridoxine is instable oxidation-means such as permanganate and hydrogen peroxide while manganese dioxid has no effect.

Among chemical methods for the determination of the vitamin the following may be mentioned:

The vitamin is coupled with diazobenzenesulphonic acid (1,2), colour reaction with Folin-Denis'-reagent (1), coupling with 2,6-dichloroquinonechloroimide (3,4,5) and colour reaction with ferric chloride.

Of these reactions the coupling reaction with dichloroquinonechloroimide should be the most specific although even a large number of phenols and amines give analogous dyestuffs. In pharmaceutical preparations such as tablets and solution injectable there are, however, such simple systems that the method may in them claim a certain specificity. *Gibbs* (6) has namely shown that dichloroquinonechloroimide does not react to the phenols substituted in para position. A mode of raising the specificity of the reagents still more is to work with the borate present (7) which in proper conditions as known forms a complex ion with pyridoxine by the intermediation of two closely related hydroxyl groups (8).

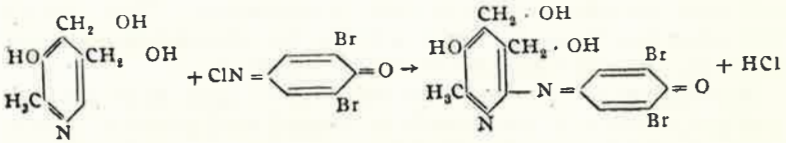
Scudi et al. (7) states the constitution of the complex as follows:



In that way pyridoxine removes the coupling-reaction with dichloroquinonechloroimide and only the other phenols or amines gives dyes. The result is afterwards given as a difference.

However, as there are certain difficulties attached to this complex it has been excluded in the following.

The method is based on the following reaction:



The vitamin is coupled with 2,6-dichloroquinonechloroimide in a strongly buffered isopropanol solution. The modification mentioned below has recently been described by *Hochberg, Melnick* and *Oser* (5). In this work the method has been altered and dibromoquinonechloroimide has been used as reagent and the method has been elaboreted for Stufenphotometer.

The coupling between pyridoxine-hydrochloride and 2,6-dichloroquinonechloroimide has earlier been used in several modifications. Thus for example Scudi et al. are using a two-phace system butanol-water in which the time of reaction is 40 minutes. Notwithstanding the reproduction seem rather slighting the advantage of the method mentioned below is that the reaction is carried out in one-phace system under the control of salt- and buffer-effects.

Reagents:

Chloroimide reagent: 1 gm 2,6-dibromoquinonechloroimide is dissolved in 50 cc of acetone and then water is carefully added until precipitating begins. After some hours the crystals are collected on a Buchner funnel, rapidly air-dried by suction and then stored in a scaled bottle in the refrigerator.

0,100 gm of that reagent is dissolved in 250 cc of isopropanol. The reagents-solution should not be kept for more than 1 month and should be discarded sooner if a pink discoloration develops.

Ammonia-ammon. chloride sol. buffer:

160 gm of ammonia chloride are dissolved in 700 cc. of water and 160 cc. of concentr. ammonia. water (approximately 27 percent) is added. The solution is diluted with water to 1000 cc.

Pyridoxine-hydrochloridestandard solution:

0,1000 gm pyridoxine-hydrochloride is dissolved in 0,10 N hydrochloric acid. This solution is stable for at least 3 months if stored in a refrigerator in an amber bottle. Working standards are prepared daily by dilution with 0,10 N hydrochloric acid of the stock solution.

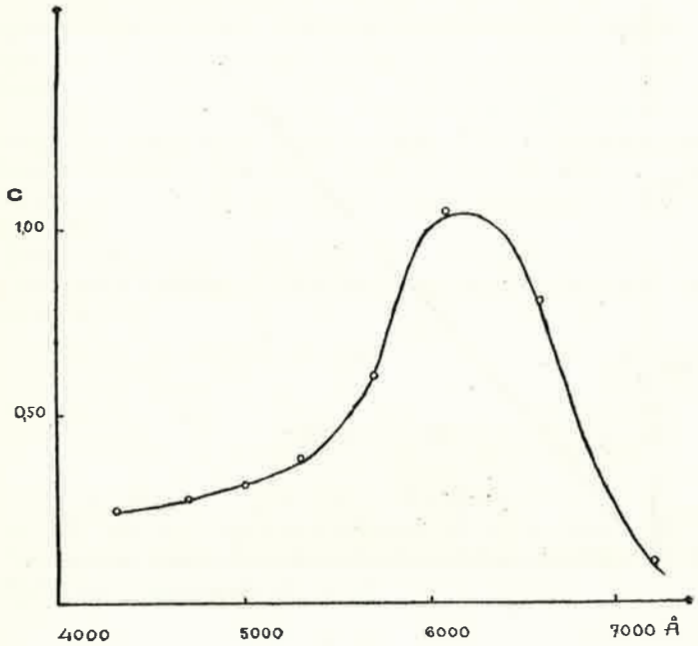


Fig. 1.

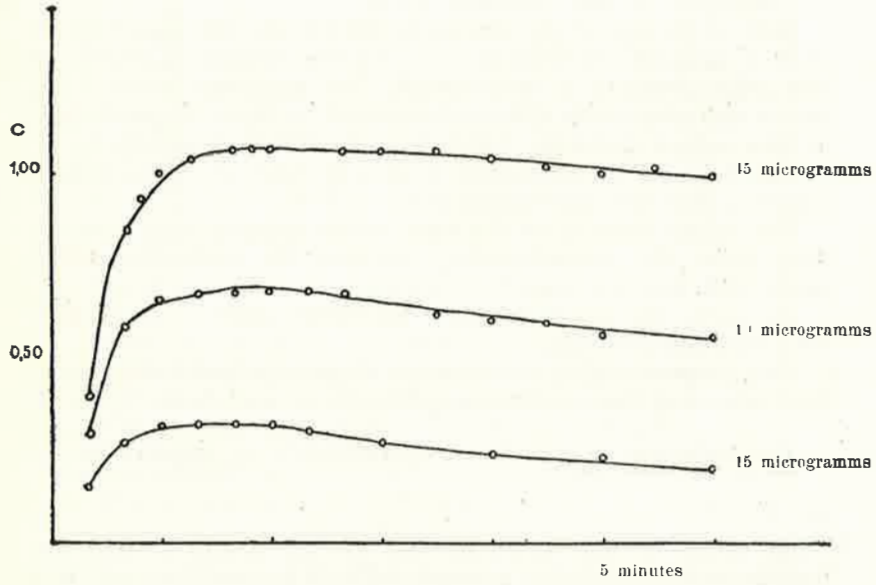


Fig. 2.

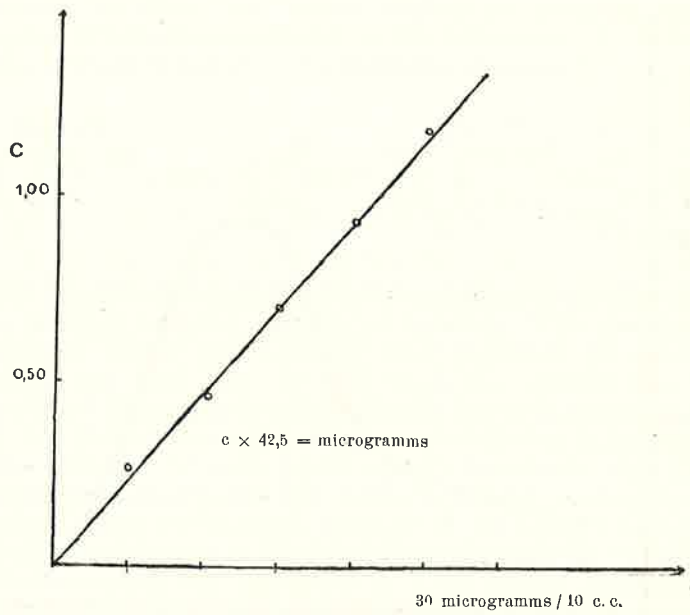


Fig. 3.

Formation of the standard curve:

0,01—0,05 mg of pyridoxine-hydrochloride are dissolved in 0,10 N hydrochloric acid to 1 cc. To this solution is added, in the order givens, 5 cc. isopropanol, 2 cc. ammonia buffer, 1 cc. water and afterwards chlorimide reagent to 10 cc. Immediately a blue colour develops, which is measured photometrically.

The form of the extinction is seen in *figure 1.* From this it appears that the appropriate filter is S 61.

The colour depends on the time, which appears from *figure 2,* that gives the proportionality between the extinction-coefficient and reaction-time.

As seens, the curve passes a maximum after 1—2 minutes and then sinks slowly.

The proportionality between pyridoxine-hydrochloride 10 cc. per tube and the extinction-coefficient is seen from *figure 3.*

Determination of pyridoxine-hydrochloride in preparations.

a. Tablets.

As much of the tablet powder as corresponds to 0,01 gm pyridoxinehydrochloride is extracted with hydrochloric acid M/l by careful heating with 2 × 20 cc. and 1 × 10 cc. The mixed

filtrates are diluted with water up to 500 cc. To 1 cc. of this solution equal to about 0,02 mg pyridoxine-hydrochloride 5 cc. isopropanol, 2 cc. ammonia buffer, 1 cc. water and chloroimide reagent up to 10 cc. are added. The extinction is then fixed in Stufenphotometer with the filter S 61 about every 15 seconds during the period of 45—150 seconds. The extinctions generally remains relatively constant from 60 to 120 seconds and the average value of the determinations is used during intervals of that time.

Some results are seen from the examples below. For the experiments tablets of the following composition are used as test material:

Pyridoxine-hydrochloride	0,01	Gm
Amyl. solan.	0,06	»
Sacchar. lact.	0,02	»
Talcum	0,01	»

Average weight of the tablets 0,101 gm.

0,1016 tablet powder is extracted as above and 1 cc. of the solution was taken for the determination. In this connection the extinction-coefficients given below were:

	Coefficient
20 seconds	0,43
30 »	0,43
40 »	0,46
50 »	0,46
60 »	0,46
75 »	0,46
90 »	0,47
105 »	0,47
120 »	0,46
135 »	0,45
150 »	0,44

Use the extinction coefficient 0,46.

From the curve we can read 19,5 mg, which converted into a tablet of average weight gives 0,0097 gm pyridoxine-hydrochloride. In the same way 0,1572 gm tablet powder gives coefficient = 0,71 the corresponding to 0,0098 gm per tablet.

b. Injection-solutions.

In principle they do not contain anything new, but the determinations are carried out as on setting-up the standard curve.

References:

1. *Swaminathan:* Nature, 145, 780 (1940).
2. *Bina, Thomas, Brown,* J. biol.chem., 148, 111 (1943).
3. *Stiller, Keresztesy, Stevens,* J. Amer.Chem. Soc., 61, 1237 (1939).
4. *Scudi,* J. bio.chem., 139, 707 (1941).
5. *Hochberg, Melnick, Oser,* J. biol.chem , 155, 109 (1944).
6. *Gibbs,* J. biol.chem., 72, 649 (1927).
7. *Scudi et al.,* J. biol.chem., 142, 323, (1942); 136, 399 (1940).
8. *Böeseken,* Rec. trav. chim. Pays-Bas, 40, 553 ff. (1921).

Förteckning över Finska Kemistsamfundets medlemmar den 31. 12. 1945.

Suomen Kemistiseuran jäsenluettelo 31. 12. 1945.

Hedersledamöter: — Kunniajäsenet:

v. Euler, Hans	Prof., fil. dr	Vitamin-Institutet, Odengatan 63, Stockholm.
Komppa, Gustaf	Prof., fil. tri	Bulevardi 17 A, H:ki.
Wahl, W.	Prof.	Kyrkog. 1 B, H:fors.

Övriga medlemmar: — Muut jäsenet:

v. Alfthan, Georg	Dipl. ing.	Mecheling. 44 A, H:fors.
Alfthan, Per Göran	Ing.	Äänekoski.
Alm, A. A.	Fil. mag.	Tölötorgsg. 5, lok. 18, H:fors.
Aminoff, G.	Frih., ing.	Fabiansg. 4, H:fors.
Aminoff, Maja	Fil. mag., fru	Apollog. 7
Andelin, E.	Ing.	Statens Krutfabrik, Vihtavuori.
Andersson, Gretel	Fil. mag.	Dickursby.
Andersson, J.	Apot.	Åbo, Köpmansg. 4.
Aschan, B.	Fil. mag., ing.	St. Allén 1 A, Munksnäs.
Aspelund, H.	Prof.	Åbo Akademi, Åbo.
Augustson, Anne-Marie	Fil. mag.	Åbo Akademi Åbo.
Backman, A.	Fil. mag., dir.	Messeniusg. 9, H:fors.
Backman, Allan	Ing.	Pargas Kalkbergs A. B., Pargas.

Backman, Ove	Fil. mag.	Tammer Tehtaat Oy. Tammerfors.
Bang, H.	Dir.	N. Hesperiag. 5 A., H:fors.
Berggårdh, C.	Apot., fil. mag.	Laitila.
Bergström, Å. R.	Fil. dr, ing.	Cygneusg. 16, H:fors.
Birck, Runar	Fil. kand.	Åbo Akademi, Åbo.
Björkenheim, B.	Kemist.	Epilä.
Björkman, K.	Apot.	H:fors, Apot. Örnen, Lönnrotsg. 9.
Björkstén, J.	Fil. dr	185, North Wabash Ave Chicago I, (Ill) U.S.A.
Björkstén, R.	»	Lönnrotsg. 7, H:fors.
Blomqvist, Holger	Ing.	Åbo Akademi, Åbo.
Blomqvist, Hj.	Fil. mag.	Åggelby Samskola, Åggelby.
Borenius, G.	Frk., fil. mag.	Arkadiag. 4 F, H:fors.
Borgström, L.	Prof.	Museig. 3, H:fors.
Boucht, G.	Ing.	Ö. Brunnsparken 20 B, H:fors.
Bredenberg, G. A.	Prof.	Aurorag. 11 A, H:fors.
Brehmer, T. E.	Fil. mag.	Järvenpää, Nils Dahl Oy.
Brenner, T.	Fil. dr	Grankulla.
Brofeldt, M.	Ylitarkastaja, fil. maist.	Korkeavuorenk. 21, H:ki.
Bröckl. H.	Ing.	Villmanstrand, Pargas Kalkbergs A. B.
Buch, K.	Prof.	Arkadiag. 17 A, H:fors.
Bäck, R.	Fil. mag.	Bryggeri Ab. Bock, Vasa.
Böök, H.	Fil. mag.	Willmanstrand, Pargas Kallbergs A. B.
Cajander, H. W.	Ing.	Fabriksgatan 12 D 64, H:fors.
Candelin, Max	Ing.	Pargas Kalkbergs Ab., Pargas.
Carling, F.	Ing.	Albertsg. 44. H:fors.
Carlson, Fr.	Dir.	Djursholm-Ösby, Sverige.
Carlstedt, B.	Ing.	Dickursby.
Casagrande, Wittorio M.	Dipl. ing.	Puolalagatan 4 A 11, Åbo.
Chydenius, C. W.	Fil. dr	Riddareg. 7, H:fors.
Clopatt, J. A.	Fil. mag.	Mecheling. 8 B 5 H:fors.
Collander, R.	Prof.	Brändövägen 13, Brändö.
Cyrén, O.	Ing.	Villag. 24, Stockholm.
Degerholm, Edv.	Ing.	Ab. Bergvik Hartsprodukter, Sandarne, Sverige.
Doepel, H.	Dipl. ing.	Pargas Kalkbergs Ab., Pargas.
Egnér, H.	Fil. lic.	Ultuna, Sverige.
Ehrnrooth, E.	Fil. dr	Fredsg. 13, H:fors.

Ehrnrooth, M.	Fil. dr	Kiiala.
Ehrström, R.	Prof.	Lotsg. 5, H:fors.
Eichinger, J.	Dir.	Lönnrotsg. 13 A, H:fors.
Ekholm, K. E.	Bergsråd	Kymmene A. B., Kuusankoski.
Ekqvist, R.	Dipl. ing.	Finska Forcit-Dynamit A. B., Hangö.
Eklund, O.	Fil. dr, doc.	Skarpskytteg. 9 A 4, H:fors.
Ekstam, T.	Fil. mag.	Grankulla.
Ekwall, P.	Prof.	Åbo Akademi, Åbo.
Englund, Bengt	Fil. dr	Korsnäsverken, Gävle Stockholm, Sverige.
Enkvist, T.	Fil. dr	Torsvikssvägen 39, 5 tr, Lidingö, Sverige.
Eskolin, R.	Dipl. ing.	Pispala, Onnela.
Eriksson, E.	Frk., apot.	Nokia.
Fedosow, Jucca	Fil. mag.	Berggatan 22 C. H:fors.
Fellman, A. Hj.	Assess.	Tammerfors.
Fogelberg, B. Cedric	Fil. mag.	Drumsö, Klaravägen 9.
Fogelberg, H.	Tekn. dr	Kiilto Oy, Tammerfors.
Fontell, N.	Prof.	Meritullink. 28 C 11, H:ki.
Forsman, W. R.	Fil. dr	N. Hesperiag. 21 A, H:fors.
Frejman, Torsten	Dipl. ing.	A/B Vasa Bomull, Vasa.
Friberg, Sven	Fil. mag.	Jyväskylä.
Frosterus, E. G.	Ing.	Kongovägen 22, H:fors.
Furuhjelm, Henrik	Ing.	Dickursby.
Gadd, G. O.	Fil. mag.	Tempelg. 2 D 37, H:fors.
Gadd, N.	Frk., fil. mag.	Päivärintag. 4, H:fors.
Gadd, O.	Fil. mag.	Stockholm, Nockebytorg Brålunden 4 III.
Geitlin, B.	»	Pargas.
Golfers, E.	Apotekare	Nickby.
Grandell, G.	Ing.	Sunila.
Grandell, Thyra	Fil. mag.	Sverige.
Gripenberg, Jarl	Dipl. ing.	Grankulla.
Gripenberg, S.	Fil. dr	Petersg. 1 B. H:fors.
Groth, B.	Prof.	Stockholm, Klippg. 6 VI.
Grönberg, Kurt	Dir.	Dickursby.
Grönblom, Berndt	Bergsråd	Havsg. 7, H:fors.
Grönvik, A.	Frk., ing.	Mannerheimvägen 60, H:fors.
Gustafsson, Ch.	Fil. dr	Kalevag. 11 B, H:fors.
Gustafsson, G. R.	Dipl. ing.	Åggelby, Arturdal 27.
Göransson, Holger	Dipl. ing.	Malmgatan, Onninmökki, Åbo.
Hansen, Sture	Ing.	Woikka Bruk, Harju.
Hanson, Sven	Ing.	A. Ahlström O.Y,. Warkaus.

Harva, Olavi	Dipl. ing.	Nylandsg. 14, Åbo.
Hausen, H.	Prof.	Åbo Akademi, Åbo.
Hedbäck, Gunhild	Fil. mag.	Kaplansv. 6, Södertälje.
Hedbäck, J.	Övering.	Tolkis, Borgå.
Hedman, O.	Ing.	Veitsiluoto.
Hellström, A.	»	Kotka.
Herlitz, C. G.	Bergsråd, ing.	O. Y. Arabia A. B., H:fors.
Hernberg, G.	Fil. mag., ing.	Tölög. 27 B, H:fors.
Hindsberg, L. E.	Ing.	Lielahti.
Hirn, T.	Prof.	Fredriksg. 68 A, H:fors.
Hirvinen, Uno	Ing.	Ö. Strandg. 42, Åbo.
Hofman, E.	Fil. mag.	Åbo, Martinsg. 4.
Holmberg, B.	Prof., fil. dr	Tekniska Högskolan Stockholm.
Holmberg, G.-A.	Fil. mag.	Slottsg. 59 D, Åbo.
Holmström, R.	Fil. mag., ing.	Dickursby.
Homén, A.	Fil. dr	Fredriksg. 71, H:fors.
Hortling, G.	Fil. mag.	Brändö.
Hägglund, E.	Prof.	Tekniska Högskolan, Stockholm.
af Hällström, M.	Fil. tri	Mannerheimintie 38, H:ki.
Idman, E.	Apot.	Marieg. 9 A, H:fors.
Ingelius, P.	Fil. mag.	Kaptensg. 11 B, H:fors.
Ingman, E. J.	Ing.	6, Newbury Street, Boston, Mass. U. S. A.
Ingman, Th. H.	Ing.	Rajamäki.
Jaatinen, B. J.	Apot.	Joensuu.
Jaatinen, Ingmar	Ing.	Äänekoski.
Jaatinen, Margareta	Fil. kand.	c/o Sandström, Gränsvägen 3, Bofors, Sverige.
Janson, Gustave	Fil. kand.	Parkg. 3 E, H:fors.
Jansson, Ossian	Ing.	Nylandsg. 5 B, Åbo.
Jensen, W.	Dipl. ing.	Gezeliusg. 2, Åbo.
Johansson, H. G.	Laborator	H:fors Stads Laboratorium, Katrineg. 1, H:fors.
Juup, Gösta	Dipl. ing.	Jakobstad, Finska Vaxduks- & Konstläderfabriks A. B.
Jääskeläinen, T. A. J.	Apt.	Armfeltintie 18, H:ki.
Jörgensen, J.	Prov.	Pielavesi.
Kahlson, T.	Fil. mag.	Fredriksg. 77 A, H:fors.
Kajander, Lisa	Fil. mag., fru	Tureborgsg. 2, Åbo.
Karling, Hilding	Ing.	Lönnrotsg. 22 A 14, H:fors.
Karsten, J. O.	Ing.	Valkeakoski, Säteri O. Y.
Karsten, W.	Assess.	Nylandsg. 18, H:fors.

Karström, H.	Fil. dr	Drumsö.
Kauko, Y.	Prof.	Ludvigink. 5, H:ki.
Kaustinen, Jac.	Ing. dir.	Jakobstad.
Keto, E.	Fil. dr, apot.	Karihaara.
Kjellman, I.	Dipl. ing.	Köpmansg. 10 A, Åbo.
Klingstedt, A.	Dr.-ing.	21, Wasdale Park, Terenure, Dublin, Ireland.
Klingstedt, F. W.	Prof.	Kauttua.
Klingstedt, Gustaf	Ing.	Kymmene A. B., Kuusankoski.
von Knorring, G.	Frih., ing.	Lauritsala, Kaukas.
Knutson, B.	Ing.	Stora Nygatan 7, Stockholm.
v. Konow, R.	Ing.	Lappviksg. 31, H:fors.
v. Koskull, Hans	Ing.	Tölög. 7 A, H:fors.
Kramer, A.	Bergsråd	Isnäs, Näse Gård.
Krauel, Hermann	Ekon. kand.	Artillerig. 11 B, H:fors.
Krogius, H.	Ing.	Tammerfors Linne- och Jernmanufakt. A. B., Tammerfors.
Krohn, V.	Fil. toht.	E. Makasiinink. 3 A, H:ki.
Kuve, B.	Ing.	Äänekoski.
Kullgren, C.	Prof., fil. dr	Greftureg. 70 A, Stockholm.
Kyrklund, G.	Fil. mag.	Kuusankoski.
Lagerbohm, Max-Åke	Fil. kand.	Kaskisg. 11 D, Åbo.
Lagerqvist, J.	Ing.	Allég. 16, Sundbyberg, Sverige.
Lappalainen, Hanna	Fil. tri, apt., rva	Arkadiank. 21, H:ki.
Lassenius, Torolf	Dipl. ing.	Furuvägen 1, H:fors.
Laurén, I.	Frk., ing.	Broholmsg. 4 F, H:fors.
Levon, H.	Fil. mag.	Handelskem. laborat., Wasa.
Lindberg, J.	Ing.	Runebergsg. 3, H:fors.
Lindblad, Lars Gustav	Ing.	Pargas Kalkbergs A. B., Pargas.
Lindblom, H.	Fil. mag.	Åggelby, Arturdal 22.
Lindblom, N.	Ing.	Kymmene A. B., Kuusankoski.
Lindén, N.	Ing.	Stålarmsgatan 27, Åbo.
Lindewald, B. E.	Fil. mag.	Hummelg. 7 B, H:fors.
Lindewald, Carin	Fil. mag.	» » H:fors.
Lindh, Lennart	Prov.	Mannerheimvägen 64, B.
Lindholm, Maj-Lis	Prov.	Universitetsapot., Mannerheimvägen 14 A, H:fors.
Lindström, Runar	Dipl. ing.	Gertrudsg. 15, Åbo.

Listo, Ulla	Fil. mag.	Åbo Klädesfabrik AB, Åbo.
Lund, Ole	Ing.	Valkeakoski, Säteri Oy.
Lund, Tor Almar	Ing.	Dickursby Fabriker, Dickursby.
Lunelund, H.	Prof.	Topeliusg. 11 A, H:fors.
Lupander, Kurt	Fil. mag.	Mätäsvaara.
Lydén, Ragnar	Univ. adjunkt	Esbo, Domsby.
Lönegren, H.	Fil. mag.	Grankulla, Granhult.
Malmström, E. E.	» apot.	Kuopio.
Mansner, Helge	Dipl. ing.	Slottsg. 33 A 2, Åbo.
Metzger, Adolf A.	Fil. dr	Pargas Kalkbergs A. B., Pargas.
Monnberg, Birgit	Fil. mag.	Lotsg. 1, H:fors.
Monnberg, Ragnar	Ing.	Rauma-Raahe Oy., Rauma.
Mäklin, C.	Fil. dr	Pyynikintori 1, Tammerfors.
Neovius, W.	Dr ing.	Lappviksg. 13 A, H:fors.
Nikkanen, K.	Dir.	Idrottsg. 16 B, H:fors.
Nikus, John	Fil. mag.	Kaserng. 10 A 5, H:fors.
Nordman, G. O.	Fil. mag., odont. lic.	Gamlakarleby.
Nordström, A. M.	Prof.	Jägareg. 9, H:fors.
Nyberg, Harald	Ing.	Topeliusg. 37, H:fors.
Nyberg, U.	Apot.	Karis.
Nybergh, B.	Fil. dr	Bulevarden 9 A, H:fors.
Nybergh, M.	Fru, fil. mag.	» » »
Nylander, A.	Fil. mag., apot.	Nya Apoteket, Jakobstad.
Nylund, Gunnar	Dipl. ing.	Braheg. 9, Åbo.
Nyman, Gösta	Tekn. dr, doc.	Varkaus.
Nyström, John W.	Provisor	Åggelby, Kvarnh. 20.
Nynäs, Ole	Fil. mag.	H:fors N. Hesperiag. 11 B.
Ojala, O. O.	Fil. mag.	Ainog. 4, H:fors.
Olsen, Einar	Ing.	Joutseno, Pulp.
Otterström, B.	Ing.	A/B Wasa Ångkvarn, Wasa.
Palmberg, B. A.	Fil. dr	Voikoski.
Palmén, J.	Prof.	Ö. Brunnsparken 20 b A, H:fors.
Palmén, S.	Fru, fil. mag.	Högbergsg. 1 B, H:fors.
Paulig, Marianne	Dipl. ing.	Karhula.
Pehrman, G.	Prof.	Åbo Akademi, Åbo.
Peldan, Holger	Fil. dr	Kaserng. 16 A, lok. 9a, H:fors.
Petander, S.	Ing.	Tölög. 26, Medica, H:fors.
Petrelius, Gunnar	Apotekare	Borgå.
Pettersson, Ragnar	Ing	Aurag. 5, Åbo.
Qvarnström, Ragnar	Fil. mag.	N. Magasinsg. 7 A 8, H:fors.

Qvist, W.	Prof.	Åbo Akademi, Åbo.
Rajalin, Eric	Ing.	Vattenverket Hallis, Åbo.
Ramsay, H.	Fil. dr	Petersgatan 1 C, H:fors.
Ramsay, W.	Fil. mag., ing.	Kymmene A. B., Kuusankoski.
Rautalin, E.	Ing.	Woikka, IV piiri.
Reims, Kurt B.	Dipl. ing.	Åbo Klädesfabrik Ab. Åbo.
Remmer, Fjalar	Dipl. ing.	Åbo Porslinsfabrik, Åbo.
Renvall, Åge	Fil. mag.	Esbo, Bemböle.
Ringbom, A.	Fil. dr	Vårdbergsg. 8, Åbo.
Ringvall, Alve	Ing.	Oy. Åbo Tvål Ab., Åbo.
Rinne, S.	Ing.	Äänekoski.
Rosquist, Ossian	Dipl. ing.	Epilä.
Rosenlew, E.	Bergsråd	Björneborg.
Sahlberg, Hans	Ing.	Bulevarden 17 A, H:fors.
Sahlberg, Ulla	Fil. kand.	Bulevarden 17, H:fors.
Sahlberg, Uno	Ing.	Aningaisg. 3, Åbo.
Salmi, E. J.	Prof.	Helsinki, Teknillinen Korkeakoulu.
Salovius, B.	Fil. mag., frk.	Topeliusg. 29 A, H:fors.
Salovius, H.	»	Tölötorgg. 3 B, H:fors.
Salvén, Evert W.	Ing.	Maring. 4 A, H:fors.
Sandelin, A. E.	Prof.	Runebergink. 37 A, H:ki.
Sandberg, B. E.	Ing.	Runebergsg. 53 B 62, H:fors.
Sarlin, E.	Bergsråd	Pargas.
Saxén, Arne	Dipl. ing.	Lasarettsg. 8 B, Åbo.
Schjerfbeck, M.	Fil. mag.	Kronbergsg. 3, H:fors.
Schröder, E.	Ing.	Tölögatan 44, H:fors.
Schröder, Inga	Med. lic.	Vårdbergsg. 1, Åbo.
af Schultén, K.	Frih., ing.	Björneborg.
Schwalbe, A.	Fil. dr	Ingå st., Brännbolstad.
Segerman, U. B.	Apt.	Oulu.
Segerström, G.	Ing.	Parkg. 11 B, H:fors.
Sevón, J.	Dr ing.	Kuusankoski.
Siintola, S.	Asessori	Annank. 16 B, H:ki.
Silén, Gösta	Tekn. dr	H:fors, Museig. 3 A.
Silfverberg, Runar	Ing.	Nokia.
Simberg, G.	Fil. mag.	Brändö, Silversundvägen 40 B.
Simons, A.	»	Lauritsala, Kaukas.
Simons, Lennart	Prof.	Mörskomvägen 2, Kottby, H:fors.
Sirén, Arne S.	Fil. dr	Mecheling. 26 B 23, H:fors.
Slotte, W.	Ing.	Bulevarden 13, H:fors.
Smedslund, T.	Fil. dr	Parkg. 7 B, H:fors.

Solin, K.	Överste	Östra Brunnsp. 7 A, H:fors.
Stenberg, O. R.	Fil. mag.	Döbelng. 4 A, H:fors.
Sternberg, Holger	Fil. mag.	Runebergsg. 40 A 13, H:fors.
Stenius, Åke	Fil. mag.	S. Allén 1 A, Munksnäs.
Stigell, J.	Ing.	Dickursby, Grönberg & Co.
Storhannus, R.	Fil. mag.	St. Allén 1 B 30, Munksnäs.
Storgårds, T.	Prof.	Riddareg. 6, Univers. Mejeriinrättning.
Strandell, Gunnar	Ing.	Borgå Cellulosafabrik, Tolkis.
Ström, H.	Fil. kand.	Apteekki, Virrat.
Sumelius, O.	Fil. mag.	Tammerfors.
Sundberg, Gunvor	Fil. kand.	Nylandsg. 36 D 22, H:fors.
Sundell, I. G.	Dir.	Museig. 17 A, H:fors.
Sundgren, E.	Fil. mag.	Brändö.
Sundman, G.	» bankdir.	Mariehamn.
Sundman, Folke	»	Imatra Järnverket.
Sundman, Jacobus	Ing.	Fabiansg. 21 A, H:fors.
Sundroos, B.	Ing.	Kymmene A. B., Kuusankoski.
Sundström, E.	Fil. kand., ing.	A. Ahlström, O. Y., Warkaus.
Svanljung, Ray	Ing.	Valhallagatan 3 A, H:fors.
Svanström, Karl Erik	Dipl. ing.	Österås, Porslinsfabriken Åbo.
Söderblom, Arne	Ing.	Kaskisg. 11, Åbo.
Tallgrén, G.	Ing.	Mänttä.
Tamelander, R. A.	»	Nylandsg. 31 B, H:fors.
Teerenhovi, Boris	Fil. kand.	Epilä, Haga.
Therman, E.	Ing.	Stora Allén 14 B, Munksnäs.
Troupp, A.	Fil. kand.	Gertrudsg. 3, Åbo.
Tötterman, H.	Fil. dr	Annegat. 5 C, H:fors.
Ulfsparre, S.	Ing.	Sulfitfabriken, Örnskjöldsvik, Sverige.
Wahlforss, E.	Ing., fil. dr	Äänekoski.
Valdonen, T.	Ing.	O. Y. Arabia A. B., H:fors.
Wallén, K.	»	Kotka.
Waller, R.	Fil. mag.	Riddareg. 9, H:fors.
Wasastjerna, J.	Prof.	Brobergsterrassen 20, H:fors.
Weckman, S.	Tekn. dr	A. B. Kemi O. Y., Karihaara.
Weckman, S.	Ing.	Försvarsministeriets Kemiska Försöksanstalt, Harakka.

Wegelius, Th.	Docent	Gräsviksg. 10, H:fors.
von Weissenberg, B.	Ing.	Karihaara.
von Wendt, G.	Prof.	Holmnäsg. 1, H:fors.
Wentzel, G.	Ing.	Vattenverket, Gammelstaden, H:fors.
Wessman, P.	Ing.	West East Limited, Liverpool, England.
Wessman, Tor	Ing.	Oy Arabia Ab, H:fors.
Westerholm, W.	»	Pohjolag. 1, Kottby.
Westerling, W.	Apot.	Västerlångg. 25, Åbo.
Westerlund, M. F.	Fil. mag.	Kajaani.
Wilen, Curt,	Apotekare	Torneå.
Viljanen, W. M. J.	Vuorineuvos	Et. Ranta 4 B, H:ki.
Willberg, Anita	Fru, fil. mag.	Mecheling. 45, H:fors.
Willberg, B.	Ing.	H:fors Stads Lab., Katrineg. 1.
Wirta, Elis Rafael	Dipl. ing.	Klockringareg. 7, Åbo.
Wolf-Nessler, N.	Fru, fil. dr	Mannerheimvägen 60.
Wrede, K. A.	Frih., ing.	Valkeakoski.
Zilliacus, Harry	Ing.	Unionsg. 7, H:fors.
Ålander, P.	»	Topeliusg. 10 B, H:fors.
Öhblom, Helmer	Prov.	Tölötorgg. 11 B, H:fors.
Örnhjelm, R. M.	Ing.	Kymmene A. B., Kuusankoski.
Östling, Algot	Dipl. ing.	Norra Järnvägsg. 15 A, H:fors.
Östling, G. J.	Prof., fil. dr	Norra Järnvägsg. 15 A, H:fors.
Österman, W.	Ing.	H:fors, Skepparegatan 19.

Medlemsantal 305.

Helsingfors 1946, Frenckellska Tryckeri Aktiebolaget.