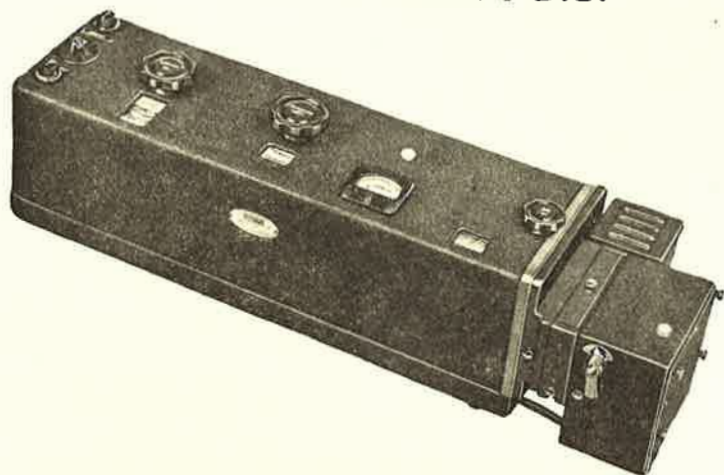


**FINSKA  
KEMISTSAMFUNDETS  
MEDDELANDEN**

**SUOMEN  
KEMISTISEURAN  
TIEDONANTOJA**

**BECKMAN**

**kvartsspektrofotometer  
modell D.U.**



Mätområde 210—1 000 millimikron

Noggrannhet ca 1 millimikron

Kan levereras med

- Flamfotometer
- Fluorescenstillsats
- Reflektionstillsats
- Ultraviolett ljuskälla

**G. W. Berg & Co.**

Helsingfors - Fabiansgatan 14  
Tel. 68 15 41 växel

**FINSKA  
KEMISTSAMFUNDETS  
MEDDELANDEN**

**SUOMEN  
KEMISTISEURAN  
TIEDONANTOJA**

LVIII årg.

1950 N:o 1—2

LVIII vuosik.

**INNEHÅLL — SISÄLTÖ:**

Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet 1949, s. 1.— Finska Kemistsamfundets protokoll, s. 3. — Berättelse över Kemiska Sällskapets i Åbo verksamhet 1949 s. 6. — Kemiska Sällskapets i Åbo medlemmar i februari 1950, s. 7. — Kemiska Sällskapets i Åbo protokoll, s. 8. — *A. M. Nordström* och *Carl-Gustaf Nordström*: Undersökning av den feta oljan från frukterna av *Spirea ulmaria*, I, s. 11. — *Gust. Ad. Holmberg*: Preparation of Phenylhydantons, s. 25. — *T. E. Brehmer*: Klorättiksyra och  $\alpha$ -merkaptättiksyra, s. 31. — *Tor Smedslund*: Kontinuerlig framställning av kvävoxid ur salpetersyra och svaveldioxid, s. 37. — *Tor Smedslund*: Dimetylsulfoxid som lösningsmedel för svaveldioxid, s. 40. — *T. E. Brehmer*: Om isotopanhopning vid Löwenstein-Riedel-förfarandet och utbytesreaktioner.

**Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura**

**Berättelse**

över

**Finska Kemistsamfundets verksamhet under år 1949.**

*Avgiven vid mötet den 23 februari 1950*

Samfundets möten ha hållits under de i stadgarna förutsatta månaderna nämligen den 9 februari, den 17 mars, den 22 april, den 11 oktober, den 8 november och årsmötet den 7 december. Mötena den 22 april och den 7 december ha hållits i Tekniska Föreningens lokal, och det sistnämnda tillsammans med Tekniska Föreningens Avdelning för Kemi, samt mötet den 9 februari i Skogshuset, de övriga i Vetenskapliga Samfundens hus. I medeltal ha 32 medlemmar deltagit i mötena mot 23 medlemmar föregående år. Antalet styrelsemöten är 7. Medlemmar av Kemistklubben och laudaturstuderande vid Helsingfors Universitet samt kemistuderande vid Tekniska Högskolan ha varit inbjudna till samfundets möten.

Följande föredrag ha hållits:

*G. Aulin-Erdtman:* Ligninets ultraviolettspektrokemi

*H. Erdtman:* Kemiska synpunkter på barrträdens systematik

*T. Enkvist:* Sulfatkokets kemi

*H. Grubitsch:* Die chemischen Grundlagen der Korrosion

*Gust. Ad. Holmberg:* Om överbelastning av kolets bindingar

*Bertil Nybergh:* Minnesord över Albert Backman

*Alb. Sundgren:* Intryck från en studieresa i U.S.A.

— » — Om teknisk forskning i U.S.A.

*W. Wahl:* Den internationella kemistunionens kongress i Amsterdam 5—10 september.

Vårexkursionen anordnades liksom föregående år tillsammans med Tekniska Föreningens Avdelning för Kemi den 20 maj till Finska Gummifabriks A.B:s anläggningar i Savio, ett givande och lärorikt besök. Meddelandena 3—4, 1948 32 sid. äro tryckta och utdelas inom kort. Material för ett flertal nummer föreligger, men huru snabbt de kunna utges beror av statsanslagets storlek under 1950, då tryckningskostnaderna äro betungande.

Något pris ur bergsrådet Alfthans fond för premiering av uppsatser i kemi utdelades icke under 1949.

Vid Tekniska Högskolans 100 årsjubileum den 13 september representerades samfundet av sin ordförande och samfundet deltog dessutom i den adress som av Centralrådet för Finlands kemister överlämnades vid detta tillfälle. Av Suomalaisten Kemistien Seura var samfundets medlemmar den 9 februari inbjudna att åhöra ett föredrag av prof. H. Theorell, Stockholm om »de biologiska järnhaltiga katalysatorerna» samt av Helsingfors Universitet den 30 september att åhöra ett föredrag av prof. J. Cabannes om »Raman-effektens användning vid kristallundersökningar». Vidare voro samfundets medlemmar av Suomalaisten Kemistien Seura inbjudna att närvara vid utdelandet av Gadolin-medaljen den 16 november åt prof. N. J. Toivonen och prof. A. I. Virtanen ävensom att delta i den efterföljande kollationen.

Samfundet har mottagit en inbjudan att sända en representant till den vetenskapliga konferens, som den 17 aug.—9 sept. hölls av De förenade nationerna i Lake Success för bevarandet och utnyttjandet av råvarutillgångarna. Inbjudan kunde av ekonomiska skäl icke efterkommas.

I en skrivelse av den 17 dec. 1948 anhöll Tekniska Högskolan om utlåtande om ett förslag till ändring av kemiska avdelningens vid högskolan läroprogram. Den 15 februari inlämnades samfundets utlåtande i vilket en del synpunkter framfördes bl.a. vikten av en ytterligare utbildning av kemistingenjörerna i elektroteknik och maskinelement samtidigt som det framhölls att det föreslagna läroprogrammet innebar en avsevärd aktivisering av dessa ingenjörers utbildning.

Exemplar av samfundets »Meddelanden» ha sänts till en av Einar Munksgaards förlag i Köpenhamn i april anordnad bok- och tidsskriftsutställning.

Av ekonomiska skäl har samfundet avböjt ett av Suomalaisten Teknikkojen Seura gjort erbjudande om att för samfundet reservera utrymme i dess nybyggnad Bangatan 9.

Delegationens för Finland Kemister namn har under året ändrats till Centralrådet för Finlands Kemister. De av Centralrådet anordnade kemistdagarna höllos under talrik anslutning den 14 och 15 oktober i Helsingfors.

Acta Chemica Scandinavica har utkommit i ett betydligt utvidgat omfång. Det 10 häftet för 1949 beräknas utkomma i februari och det totala sidosantalet blir i det närmaste 1 500 sidor.

Under år 1949 avled fyra medlemmar, nämligen samfundets hedersledamot, kansler, prof. Gust. Komppa, dr.-ing. Werner Neovius, professor Tord Brenner och fil.mag. John Tuderman. Tio nya medlemmar ha invalts och utgör medlemsantalet den 31. 12. 1949 sålunda 323.

Styrelsens sammansättning har varit:

ordförande:	fil.dr, dipl.ing. Åke Bergström
viceordförande:	docenten, fil.dr Charley Gustafsson
styrelsemedlemmar:	prof. K. Buch, fil.dr Erik Ehrnrooth, ing. R. Holmström, fil.dr B. Nybergh, prof. John Palmén, fil.dr H. Tötterman samt
sekreteraren:	fil.mag. Onni O. Ojala
redaktör:	sekreteraren
arkivarie	dipl.ing. Anna Grönvik
kassör:	fil.mag. B. C. Fogelberg

Revisorer ha varit fil.dr W. Forsman och dipl.ing. Paul Ålander med tekn.dr J. Gripenberg och mag. H. Lönegren som ersättare. Som samfundets revisor för Centralrådet för Finland Kemister räkenskaper har fungerat dr W. Forsman.

## Möte — Kokous.

23. II. 1950.

§ 1. Sedan ordföranden hälsat de närvarande välkomna höll prof. J o h n P a l m é n ett föredrag om *kansler, prof. Gust. Komppa och hans forskningsresultat.*

§ 2. Efter det årsberättelsen, bokslutet och revisionsberättelsen föredragits, fastställdes bokslutet och vederbörande beviljades ansvarsfrihet.

§ 3. Sekreteraren meddelade om 7. nordiska Kemistdagarna 21—25 augusti 1950 i Helsingfors samt om den I Internationella mikrokemiska kongressen 2—6 juli i Graz samt att samfundets medlemmar inbjudits till Tekniska Föreningens Avdelnings för kemi möte den 7 mars.

### Möte — Kokous.

21. III. 1950.

§ 1. Med enhälligt förord av styrelsen invaldes dipl.ing. Ola Kaustinen till medlem, föreslagen av prof. J. Palmén och dr J. Gripenberg.

§ 2. Ordföranden meddelade, att den 3. petroleumvärldskongressen skall försiggå den 28 maj—6 juni 1951 i Haag och att sekreteraren står till tjänst med närmare upplysningar. Vidare meddelade ordföranden, att preliminärt program och anmälningsblanketter till 7 nordiska kemistmötet utsänts.

§ 3. Tekn. dr J. Sundman höll ett föredrag om »papperskromatografi». Dr Sundman framhöll att de senaste årens framsteg på äggvite- och kolhydratkemins område har till en stor del möjliggjorts tack vare papperskromatografien, ett analytiskt förfarande som i huvudsak utvecklats i slutet av 1940-talet av Cambridgekemisterna Gordon, Martin och Synge. Såsom alla verkligt geniala upptäckter är även papperskromatografien så enkel och okomplicerad att man förvånar sig över att den ej blivit gjord långt tidigare.

Analys med tillhjälp av papperskromatografi utförs på följande sätt: En liten droppe av den lösning som skall undersökas, t.ex. en vattenlösning som innehåller några tusendedels milligram av olika sockerarter, placeras upptill på ett ark filterpapper. Detta får sedan hänga fritt i luften med övre kanten nedsänkt i ett organiskt lösningsmedel, t.ex. butylalkohol. Tack vare kapillärkraften börjar filterpappret så småningom att suga upp alkoholen. Sockerarterna som ju applicerats i vattenlösning blir härigenom utsatta för en upprepad extrahering från vatten till butylalkohol och vice versa och kommer att röra sig framåt längs filterpappret. Hastigheten är emellertid olika för de olika sockerslagen, såsom överhuvudtaget för olika ämnen och efter några dygns kromatografering har en fullständig separering skett. Härfter kan sockerarterna identifieras och kvantitativt bestämmas var för sig.

Även i Finland har man under de senaste åren börjat utföra olika kemiska bestämningar med tillhjälp av filterpapperskromatografi. Så har den t.ex. vid Ab. Centrallaboratorium använts för undersökning av vedens och den tekniska cellulösans sammansättning. Det kan nämnas att kolhydraterna i de flesta träslag är uppbyggda av samma grundsocker nämligen: glykos, galaktos, mannos, arabinos och xylos. Beträffande den kvantitativa fördelningen föreligger dock vissa skillnader speciellt mellan barrträd å ena sidan och löv-

träd å andra sidan. Papperskromatografien har även möjliggjort ett närmare studium av vissa industriella processer såsom t.ex. framställning av sulfitecellulosa. Vid det s.k. sulfitkoket underkastas vedsubstanten en rätt drastisk behandling med en syra. Detta resulterar i att en väsentlig del av vedens kolhydrater spjälkas till enkla sockerarter som övergår i sulfitavluten. Förloppet av denna s.k. hydrolys har studerats papperskromatografiskt och resultaten har varit intressanta sedda såväl ur teoretisk som praktisk synvinkel.

Efter föredraget yttrade sig prof. Wahl, dr Gripenberg, ordföranden och föredragaren. Ordföranden tackade dr Sundman för föredraget.

§ 4. Dipl.ing. Stig Landgren höll herefter ett föredrag om »Intryck från kemiundervisningen vid Massachusetts Institute of Technology (MIT). Efter några inledande ord om MIT — en av världens i detta nu förnämsta tekniska högskolor, dess organisation och finansiering, konstaterade talaren till en början, att de tvenne avdelningar där »kemiska» studier kan bedrivas, nämligen Dept. of Chemistry och Dept. of Chemical Engineering, är alldeles väsensskilda. Den förstnämnda inriktar sig på utbildning av blivande teknisk forskningspersonal, medan den senare tar sikte på blivande driftsingenjörer, d.v.s. personer avsedda att leda och utveckla de kemisk-tekniska processerna i industriell skala.

En »kemistingenjör» från Tekniska högskolan här finner därför svårigheter att anpassa sig efter MIT:s studieprogram. Kurserna ledande till »Bachelor of Science»-graden är fyraårig och någon specialisering förekommer ej förrän i samband med fortsatta studier för »Master»- eller doktorsgraderna.

Tempot är mycket högt uppskruvat och undervisningen betydligt mer »teoretisk» än man här är van vid. Som motvikt anordnas därför under slutet av det tredje eller början av det fjärde studieåret tillfällen för studenterna att under 1/2—1 år vistas vid någon industri, för vilken period de uppstår lön. Termins- och andra studieavgifter är nämligen mycket höga och utgifterna per läsår torde i dag få beräknas till c:a 1.500 dollars.

Talaren konstaterade till slut, att den effektiva och väl planlagda undervisningen självfallet utgör en garanti för att den nybakade ingenjören eller arkitekten besitter goda kunskaper, men undrade om ej en något friare och mindre forcerad arbetstakt dock skulle leda till lika goda fack-kunskaper, men samtidigt ge möjligheter till en mångsidigare intellektuell utveckling.

Efter föredraget yttrade sig ordföranden, dr Nybergh, prof. Buch föredragaren och prof. Palmén. Samfundets tack till föredragaren framfördes av ordföranden.

## Kemiska Sällskapet i Åbo — Turun Kemistiseura.

### Berättelse

över

### Kemiska Sällskapet i Åbo verksamhet under år 1949.

Kemiska Sällskapet har under det gångna året sammanträtt till fem ordinarie möten, vilka samtliga ha hållits i Åbo Akademi's auditorium V. Mötena ha i allmänhet varit besökta av ett 15-tal medlemmar. Liksom tidigare ha kemistuderande vid Akademien inbjudits att närvara vid Sällskapet's möten. Medlemmarna i Kemiska Sällskapet ha inbjudits att övervara Turun Kemistikerhos möten och meddelanden om Kemiska Sällskapet's möten ha även tillställts medlemmarna av Turun Kemistikerho.

Vid Sällskapet's ordinarie möten ha följande föredrag hållits:

Professor Hugo Theorell, Stockholm: Om de järnhaltiga biokemiska katalysatorerna.

Fil.mag. I. Jansson, Turun Yliopisto: Om analys av organiska ämnen.

Professor Arne Fredga, Uppsala: Om adamantoida föreningar.

Docenten Terje Enkvist, Stockholm: Något om sulfatkokets kemi.

Dr.ing. Leimbach, Göttingen: Om ultracentrifuger.

Professor Walter Qvist: De Tekniska Högskolornas rektorskonferens i Trondheim i maj 1949.

Fil.dr G.-A. Holmberg: Reaktionsmekanismen vid C-C-hydrolys av triarylmalonestrar.

Förvaltningen har under det gångna året handhafts av följande medlemmar:

Professor Walter Qvist, ordförande.

Tekn.dr Waldemar Jensen, viceordförande.

Fil.dr G.-A. Holmberg, sekreterare.

Professor Anders Ringbom, medlem av styrelsen.

Dipl.ing. Jarl Stigell, medlem av styrelsen.

Övriga funktionärer ha varit:

Dipl.ing. Bengt Forss, kassör.

Dipl.ing. Jarl Stigell, klubbmästare.

Dipl.ing. I. Kjellman, revisor.

Dipl.ing. O. Jansson, revisor.

Dipl.ing. Kurt B. Reims, revisorssuppleant.

Under året ha tre nya medlemmar invalts. Medlemsantalet uppgår nu till 61. Av dessa äro 15 bosatta å annan ort.

Åbo, den 13 februari 1950.

*Gust. Ad. Holmberg.*

## Kemiska Sällskapet i Åbo medlemmar i februari 1950.

Andersson, Jul., apotekare,  
Aspelund, Helge, professor,  
Augustsson, Anne-Marie, fil.mag.,  
Berggårdh, Conrad, apotekare,  
Björkqvist, Karl, dipl.ing.,  
Bruun, Karl Henrik, dipl.ing.,  
Candelin, Max, dipl.ing.,  
Casagrande, Wittorio, dipl.ing.,  
Doepel, Henning, dipl.ing.,  
Ekwall, Per, professor,  
Eriksson, Lars, dipl.ing.,  
Forss, Bengt, dipl.ing.,  
Geitlin, Bertel, fil.mag.,  
Gustafsson, Olof, dipl.ing.,  
Grönroos, Herbert, dipl.ing.,  
Haartman, Göran v.  
Harva, Olavi, dipl.ing.,  
Hasan, Abraham, dipl.ing.,  
Hausen, Hans, professor,  
Holmberg, Bror, professor,  
Holmberg, Gustaf-Adolf, fil.dr.,  
Hofman, Erik, fil.mag.,  
Hultin, Sven-Olof, dipl.ing.,  
Jansson, Ossian, dipl.ing.,  
Jensen, Waldemar, tekn.dr.,  
Kajander, Lisa, fil.mag.,  
Kivalo, Pekka, dipl.ing.,  
Kjellman, Ingvald, dipl.ing.,  
Klingstedt, F. W., professor,  
Lagerbohm, Max-Åke, fil.mag.,  
Le Bell, Casimir, dipl.ing.,  
Luhr, Håkan, dipl.ing.,  
Metzger, Adolf, fil.dr.,  
Nikander, Bo, dipl.ing.,  
Nylund, Gunnar, dipl.ing.,  
Pehrman, Gunnar, professor,  
Petrell, Ingegerd, dipl.ing.,  
Pettersson, Ragnar, dipl.ing.,  
Qvist, Walter, professor,  
Rajalin, Erik, dipl.ing.,  
Reims, Kurt B., dipl.ing.,  
Reims, Ulla, fil.mag.,  
Remmer, Eila, dipl.ing.,  
Remmer, Fjalar, dipl.ing.,

Köpmansgatan 4 a.  
Fredsgatan 2.  
Åbo Akademi.  
Laitila.  
Träforskn. Inst. Sthlm.  
Åbo Akademi.  
Pargas Kalkbergs Ab.  
Puolalagatan 4 a 11.  
Pargas Kalkbergs Ab.  
Åbo Akademi.  
V. Strandgatan 15.  
Åbo Akademi.  
Pargas Kalkbergs Ab.  
Jalostaja Oy.  
Aningaisgatan 3.  
Åbo Akademi.  
Nylandsgatan 14.  
Lilla Tavastgatan 16.  
Vårdbergsgatan 8.  
Stockholm.  
V. Strandgatan 17.  
Martinsgatan 4.  
Åbo Akademi.  
Nylandsgatan 5 b.  
Gezeliusgatan 2.  
Klockringaregatan 3 b.  
Brahegatan 4.  
Köpmansgatan 10.  
Kuusankoski.  
Medica, Helsingfors.  
Åbo Kakelfabrik.  
Tammer Tehtaat, T:fors.  
Pargas Kalkbergs Ab.  
Pargas Kalkbergs Ab.  
Brahegatan 9 a.  
V. Strandgatan 17.  
Medica, Helsingfors.  
Eriksgatan 6.  
Brahegatan 2.  
Vattenverket, Hallis.  
Åbo Klädesfabrik.  
Åbo Klädesfabrik.  
Åbo Porslinsfabrik.  
Åbo Porslinsfabrik.

Ringbom, Anders, professor,  
Ringwall, Alve, dipl.ing.,  
Sahlberg, Uno, dipl.ing.,  
Sarlin, Emil, bergsråd, tekn.dr h.c.  
Saxén, Arne, dipl.ing.,  
Schröder, Inga, med.lic.,  
Sjöblom, Lars, fil.mag.,  
Stigell, Jarl, dipl.ing.,  
Svahnström, Karl-Erik, dipl.ing.,  
Söderblom, Arne, dipl.ing.,  
Trouppe, Angélique, fil.mag.,  
Åkermark, Wilhelm, dipl.ing.,

Vårdbergsgatan 8.  
Åbo Tvål Ab.  
Aningaisgatan 3.  
Pargas.  
Lasarettsgatan 8 b.  
Vårdbergsgatan 1.  
Åbo Akademi.  
St. Tavastgatan 26.  
Åbo Porslinsfabrik.  
Åbo Tvål Ab.  
Gertrudsgatan 3.  
Åbo Akademi.

*Extra medlemmar:*

Ekelund, Börje, fil.mag.,  
Fogel, Karl-Gustaf, fil.lic.,  
Johans, Lars, dipl.ing.,  
Pasell, Evert, dipl.ing.,  
Salin, Jarl, professor,

Åbo Akademi.  
Åbo Akademi.  
Littois.  
Pargas.  
Slottsgatan 36.

**Möte — Kokous.**

**9. II. 1950.**

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapet i Åbo möte den 9 februari 1950 i Åbo Akademis Auditorium V. Förhandlingarna leddes av Sällskapets ordförande, prof. Walter Qvist. Närvarande voro 16 medlemmar och många studerande vid Åbo Akademi.

§ 1. Ordföranden förklarade mötet öppnat och hälsade kvällens föredragshållare, dipl.ing. Torolf Lassenius, välkommen.

§ 2. Till ordinarie medlemmar i Sällskapet valdes på förslag av ordföranden och sekreteraren dipl.ingenjörerna Lars Eriksson och Wilhelm Åkermark.

§ 3. Skreds så till val av styrelse och övriga befattningshavare för 1950. Valda blevo:

tekn.dr Waldemar Jensen, ordförande,  
dipl.ing. Casimir Le Bell, viceordförande,  
dipl.ing. Lars Eriksson, sekreterare,  
prof. Walter Qvist, medlem av styrelsen,  
dipl.ing. Jarl Stigell, medlem av styrelsen och klubbmästare,  
dipl.ing. Bengt Forss, kassör,  
dipl.ing. I. Kjellman, revisor,  
dipl.ing. Kurt B. Reims, revisor, och  
dipl.ing. O. Jansson, revisorssuppleant.

§ 4. Frågan om medlemsavgiftens storlek diskuterades, men bordlades till nästa möte för bättre utredning.

§ 5. Efter dessa valmötesförhandlingar höll dipl.ing. Torolf Lassenius ett föredrag om *cellulosaindustriens biprodukter*. Föredragshållaren inledde med att belysa sulfitförfarandets fåtaliga biprodukter närmast ur merkantil synpunkt och tog härvid upp cymol och sulfitavlutens användning som dammbindningsmedel och som tillsats till olika tekno-kemiska preparat. Vidare kunde den användas för framställning av vanillin, men praktisk och ekonomisk betydelse kunde man knappast vänta sig hos oss av denna utvinning. Framställningen av sulfitsprit ur avluten har däremot under kriget stigit avsevärt, så att vi för närvarande ha 17 anläggningar i vårt land. Konjunkturerna äro emellertid ej särskilt goda trots att lagen om inblandningstvång i bensin är klar. Orsaken står att söka i att priset på motorspriten är för lågt. Några bruk ha även gått in för spritförädling, men någon större ekonomisk betydelse har denna hantering inte fått. Avfallsprodukterna metanol och finkelolja ställer det sig ej heller förmånligt att bearbeta. En fabrik bereder emellertid jäst av sin avlut, medan en annan har en anläggning för framställning av foderjäst, men till följd av det förbättrade försörjningsläget har driften på den senare anläggningen tillsvidare nedlagts. Kisbränderna som tidigare bearbetats av Vuoksenniska kan för tillfället anses vara en ren avfallsprodukt, men en metod för avlägsnande av zinken ur bränderna är klar i laboratorieskala. Om metoden kan tillämpas i full skala, torde bränderna åter komma till användning.

Redan 1908 började man hos oss att tillvarata terpentinet vid kokning av cellulosa enligt sulfatmetoden och från 1911 har man haft möjlighet att rena detsamma. Före kriget exporterades terpentinet nära nog 100 % igt till Tyskland. Numera förädlas varan inom landet medelst destillation. Det renade terpentinet borde erbjuda ett visst intresse som utgångsmaterial för framställning av toluol, cymol och andra värdefulla produkter. Under kriget användes den råa terpentinoljan för olika ändamål, bl.a. som utgångsmaterial för smörjoljor och inom färg- och kabelindustrien. Den metanol som avgår vid gasningen lönar det sig inte att tillvarata. På senaste tid har dr Smedslund vid Centrallaboratorium utexperimenterat en metod att tillvarata en annan relativt flyktig beståndsdel, dimetylsulfid, och bearbeta den till dimetylsulfoxid, som bl.a. adsorberar acetylen rätt väl. Produktionen av tallolja hade man under den värsta bristperioden tänkt stimulera genom att betala ett högre pris för den mängd som överskrider ett bestämt belopp. Tillsvidare har premieringssystemet ej kommit till användning. Även talloljan strävar man nu att förädla i så stor utsträckning som möjligt och minskar exporten av rå vara. Under kriget fick många industrier användbara surrogat från den råa och destillerade oljan. Före kriget användes rätt mycket tallolja i form av

tallsåpa inom landet men efter kriget har tillverkningen ej stigit till samma nivå. Det tallharts, som utkristalliserar ur den destillerade oljan, användes till papperslimning och dyligt. Becket, som kvarblir vid destillationen, vill ej finna avsättning, trots att man i Sverige bl.a. försökt framställa vägbeläggingsmassa av detta beck och sulfatmesa. Forskningen på talloljeområdet inriktar sig för närvarande på separering av harts- och fettsyror, på hydrering och på utvinning av fytosterin. Mesan, som uppkommer vid kaustiseringen av grönluten, användes delvis för neutralisering av sulfitavlut vid sulfitsprittillverkningen och som jordbrukskalk. På senaste tid har man börjat återvinna kalken genom bränning.

Med anledning av föredraget uttalade sig professor Aspelund och dr Jensen.

Föredragshållaren avtackades av Sällskapets nyvalde ordförande, dr W. Jensen.

In fidem  
Gust. Ad. Holmberg

## Undersökning av den feta oljan från frukterna av *Spirea ulmaria*. I.

(Investigation of the Fatty Oil from the Seeds of *Spirea ulmaria* L. I)

A. M. Nordström och Carl-Gustaf Nordström.

(Inlämnat 21 juni 1950).

Om man vid högsommartiden rör sig ute i skog och mark känner man stundom vinden föra med sig en angenäm, aldehydartad doft. Undersöker man orsaken härtill finner man i närheten rikligt blommande bestånd av *Spirea ulmaria*, på svenska kallad johannegräs, algräs, m.m. Doften härrör sig från en i minimala mängder i blommorna och i själva örten förekommande eterisk olja. Växten blev därför tidigt föremål för kemisternas intresse. Den första undersökningen, som dock endast utgjorde en extraktion av oljan ur blommorna, utfördes redan 1835 av *Pagenstecher*. Mera ingående undersökningar gjordes sedan av *Löwing*<sup>1</sup>), *Ettling*<sup>2</sup>), *Dumas*<sup>3</sup>), *Wicke*<sup>4</sup>), *Schneegans* och *Gerock*<sup>5</sup>), *Buchner*<sup>6</sup>), m.fl. Av dessa undersökningar har framgått att oljan från *Spireans* blommor i huvudsak utgöres av salicylaldehyd, metylsalicylat, piperonal och vanillin.

Den eteriska oljan från blommorna och själva örten har alltså varit föremål för undersökning, men efter vad vi kunnat finna är själva frukten fortsättningsvis undersökt. Då den ene av oss sedan ett antal år tillbaka intresserat sig för fetten i vilda växters frukter och frön, ha vi också undersökt *Spireans* frukter, vilka äro lätt tillgängliga och i rikliga mängder stå till buds.

Härvid var det överraskande att finna att *Spireans* frukter hade en hög råfetthalt på i det närmaste 15 % eller beräknat på torrs substans ca 17 %. Visserligen innehöll detta råfett en avsevärd mängd av en vaxartad fast substans, men det rena fettutgörde likväl i runt tal 12 %. Frånsett koniferarternas

<sup>1</sup> *Poggend. Ann.* 36, (1835), 383; <sup>2</sup> *Liebigs Ann.* 29 (1839), 309; 35 (1840), 241; <sup>3</sup> *Liebigs Ann.* 29 (1839) 306; <sup>4</sup> *Liebigs Ann.* (1852) 175; <sup>5</sup> *Jahresber. f. Pharm.* 1892, 164; <sup>6</sup> *Liebigs Ann.* 88 (1853), 284

frön ha de vilda växtfrön, vari vi härtills gjort råfettbestämningar, icke högre halt än 9 % (endast i ett fall ca 12 %) och hos många ligger den under 1 %.

Råfetthalten i spireafruktens feta olja synes dock även vara beroende av andra omständigheter, förmodligen framför allt jordmånen. Då proven togos under flera år och de flesta från en låglänt strandremsa, som vid högvatten om hösten nästan helt och hållet stod under vatten och om vintern var betäckt av is, måste jordmånen för växten anses ha varit den sämsta möjliga. Även tiden, då skörden företogs, kan ha inverkat på råfetthalten. Det har nämligen konstaterats, att fettet i växtfröet börjar bildas genast efter blomningen och ökas under en avsevärd tid framåt på kolhydraternas bekostnad.<sup>7)</sup> De första proven togos rätt sent på hösten av växter på odlad jord och det var sannolikt ett av dessa, som hade den högsta råfetthalten. Då emellertid mogna frön rinna av fruktklasarna, företogs skörden senare redan i augusti, innan full fruktmognad inträtt, från växter på ovannämnda strandremsa. I ett av de undersökta proven var råfetthalten på lufttorr vara ca 17 %. Råfettvärdet 14,74 % utgör ett medelvärde av flera bestämningar på prov tagna under olika år och vid olika tider.

Jämför man den funna fetthalten med halten hos frön och frukter av de växter, som allmänt användas för utvinning av fett, så ligger den vida under värdet hos de flesta. På grund av likheter i oljornas sammansättning och egenskaper synas linfrö (36—40 % fett) och hampfrö (omkr. 30 % fett) bäst ägnade för en sådan jämförelse. Anmärkningsvärt är dock att den för fettutvinning mycket använda sojabönan icke innehåller mera än omkr. 18 % fett, vilket i detta sammanhang kan förtjäna påpekning. Vad Spireafruktens sammansättning i övrigt beträffar är dess höga råfiber- och askhalt i ögonen fallande. Halten av råprotein och kvävefria extraktivämnen är förhållandevis låg. Att frukterna ha denna sammansättning beror självfallet därpå, att fröna äro mycket små och att skalet därför utgör en väsentlig del av hela fröets volym.

Spireaoljan hör till de torkande oljorna. En jämförelse med några andra torkande oljors fysikaliska konstanter, känttal och sammansättning kan därför vara på sin plats. Om vi först börja med de fysikaliska konstanterna, spec. vikt och ljusbrytning, framgå dessa av följande tabell.

	<i>Spireaolja</i>	<i>Hampolja 15°</i>	<i>Linolja 15°</i>
Spec. vikt.	$d_4^{20}$ 0,9331	0,9250—0,9280	0,9305—0,9357
Ljusbrytn. (n) <sub>D</sub>	(15,9°) 1,4848	1,4517	1,484

<sup>7</sup> L. du Sablon. *Compt.rend.* (1896), 123, 1084; C. Valel. *Compt.rend.* (1903) 136, 114; J. V. Eyre. *Biochem.J.* (1931), 25, 1902; Barker. *J.Soc.Chem.Ind.* (1932), 51, 218 I; C. Caskey och W. D. Gallup *J.Agr.Res.* (1931), 42, 671 m.fl.

<i>Valnötsolja 15°</i>	<i>Tungolja 15°</i>	<i>Solrosfröolja 15°</i>	<i>Sojaolja</i>
0,9238—0,9265	0,9360	0,9208—0,9260	$d_4^{15}$ 0,9222—0,9341
1,4809	1,520	1,4754	$n_D^{20}$ 1,4754

Då spec. vikten för linolja, fränsett extrema värden, synes utgöra 0,934 el. 0,935 har linolja och spireaolja nästan samma spec. vikt. Detsamma är förhållandet med ljusbrytningen, som är nästan exakt lika för vardera oljorna. Sojaoljan, som egentligen räknas till de halvtorkande oljorna, har även ungefär lika hög spec. vikt som spireaolja, men avsevärt lägre ljusbrytning. Alla de övriga konstanterna ha ett lägre värde med undantag för den kinesiska tungoljan, vars ljusbrytning är mycket hög. Men denna olja intar i detta hänseende en särställning bland feta oljor överhuvudtaget. Vända vi oss sedan till de för torkande oljor viktigaste kemiska käntalen, kan en jämförelse av dessa med spireaoljans utläsas ur följande tabell.

	<i>Förtvålningstal</i>	<i>Jodtal</i>	<i>Acetyltal</i>
Spireaolja .....	191,7	182,7	9,9 <sup>8)</sup>
Hampolja .....	190 — 194	140 — 166	7,5 — 20
Linolja .....	188 — 192	177 — 191	8,5
Valnötsolja .....	189 — 197	132,1 — 133,9	4,6
Tungolja .....	190 — 196	159 — 163	—
Solrosfröolja .....	188 — 194	119 — 134	—
Sojaolja .....	192,2 — 194	114 — 137	—

<sup>8</sup> Egentligen hydroxylytal, vilket emellertid vid ett så lågt värde icke inverkar på jämförelsen.

För en torkande olja är jodtalet det viktigaste, emedan det även kan anses utgöra ett mått på torkningsförmågan. En jämförelse av oljornas jodtal blir i viss mån osäker, emedan dess storlek i rätt betydande grad är beroende av den använda bestämningsmetoden. Hålla vi oss emellertid till de i tabellen angivna värdena, så framgår, att av de bäst torkande oljorna, linoljan har ungefär samma jodtal som spireaolja, medan tungoljans t.o.m. är något lägre beroende på dess halt av polyetenoida syror med konjugerade dubbelbindningar. Valnötsoljans, solrosfröoljans och sojaoljans jodtal är däremot avsevärt lägre än spireaoljans.

Förtvålningstal och acetyltal äro alla i huvudsak av samma storleksordning.

Vid jämförelse av spireaoljans kemiska sammansättning med de för detta ändamål valda torkande oljorna har ett medeltal för varje syra beräknats ur ett visst antal analyser av oljorna, nämligen för hampolja 3 st., för linolja 10 st., för valnötsolja 5 st., för tungolja 3 st., för solrosfröolja 6 st. och för sojaolja 6 st. Det är under sådana förhållanden självklart att summan av de i fettet förekommande syrorerna ej kan bli jämnt 100 %.

På nämnda sätt har följande tabell över sammansättningen av de blandade fettsyrorerna erhållits.

	Mättade syror	Oljsyra	Linolsyra	Linolensyra
Spireaolja .....	8,8 %	28,2 %	16,2 %	46,8 %
Hampolja .....	7,3 »	12,0 »	60,3 »	19,6 »
Linolja .....	9,1 »	19,9 »	19,8 »	50,0 »
Valnötsolja .....	7,7 »	20,8 »	64,8 »	6,7 »
Tungolja .....	4,3 »	3,3 »	9,7 »	77,6 » $\alpha$ -eleo-
Solrosfröolja .....	7,4 »	33,9 »	57,3 »	— stearin
Sojaolja .....	12,9 »	26,8 »	56,3 »	2,5 » syra

Den egenskap hos oljorna, som i detta sammanhang är av största intresse, är deras torkningsförmåga. För torkningen är oljsyran av ringa betydelse och halten av denna syra är även lägst för tungolja, medan spireaoljan och t.o.m. linoljan innehåller betydligt mera oljsyra. Linolsyran, som redan måste ha större inverkan på torkningsförmågan ingår rikligast i hampolja, valnötsolja, solrosfröolja och sojaolja, medan i spireaoljan halten av linolsyra är betydligt lägre. I solrosfröolja måste det vara linolsyra, som åstadkommer torkningen, emedan denna olja ej alls innehåller linolensyra. Vad halten av den beträffar, överträffar spireaoljan med sina 46,8 % alla de övriga i tabellen upptagna oljorna med undantag av linolja och tungolja. Den sistnämnda innehåller för övrigt icke linolensyra, utan den likaså trietenoida eleostearinsyran med konjugerade dubbelbindningar.

Mättade syror ingår i rätt liten mängd i samtliga oljor och variationerna äro även med undantag för sojaoljan rätt små.

Enligt *Hilditch*<sup>9)</sup> innehålla oljor av växtfrön hörande till familjen Rosaceae stundom även andra polyetenoida syror än linolensyra, såsom de trietenoida likan- och eleostearinsyror och den konjugerade tetraetenoida parinarsyran. Något spår av sådana syror har dock tillsvidare ej kunnat påvisas i spireaolja.

På basen av ovan gjorda jämförelser med andra torkande oljor kan man fråga sig om spireaoljan möjligen kunde få någon praktisk användning. Detta beror då framförallt därpå, om en lönande odling av spireaväxten kan åstadkommas, om oljans utvinning kan göras räntabel och om dess tekniska egenskaper äro sådana, att den för något givet ändamål kan få tillräckligt stor användning.

Vad växtens odling beträffar kan konstateras, att den ej ställer stora fordringar på jordmänen. Den frodas på torr och stenbunden mark, i fuktig, mager jordmån och självfallet bäst i god odlad jord. Växten borde därför kunna odlas på sådan

<sup>9)</sup> *The chemical constitution of natural fats.* London 1947 sid. 169.

jordmån, som ej kan användas för vanlig kulturväxtodling. Dess frodiga växt gör att den förkväver ogräs och då den är flerårig fordras ingen årlig sådd eller bearbetning av jorden, om den överhuvudtaget alls behöver sås. Man kan nämligen tänka sig att den i tillräcklig omfattning förnyas genom självsådd. Betingelser för en billig odling borde därför förefinnas, men med säkerhet kan detta naturligtvis avgöras endast genom praktisk försöksodling.

Här kan möjligen även föreligga ett fält för förädling, som skulle ge en växt med större och fettrikare frukter.

Emedan fetthalten i frukterna är relativt låg, kan endast en utvinning med extraktionsmedel komma i fråga. Lönsamheten av en sådan utvinning av oljan blir härvid i hög grad beroende därav, om de vid extraktionen och oljans raffinering erhållna biprodukterna kan få någon nyttig användning. Det kvarblivna skrotet kunde möjligen användas som kreatursfoder. För detta ändamål borde det ha minst samma näringsvärde som kli. Men dess användning härför är även beroende av om det ej har skadliga verkningar för djuren, vilket knappast kan vara fallet, och om de över huvudtaget förtära det. Även dylika frågor kan endast avgöras genom praktiska försök.

Samma sak gäller det i fettet ingående vaxet. I sitt naturliga tillstånd kan det sannolikt icke få någon användning på grund av dess höga smältpunkt och spröda, korniga beskaffenhet. Men efter förtvålning kan det tänkas att de frigjorda alkoholerna skulle kunna användas som vax, ehuru de ha avsevärt högre smältpunkt än vanliga vaxer. Genom förestring med ättiksyraanhydrid kan smältpunkten dock sänkas till vaxernas nivå. Syror som bildas vid förtvålningen kunde måhända ha användning inom tvålindustrin.

Vad oljans tekniska användning beträffar kunna flera möjligheter komma i fråga. En sådan vore dess brukbarhet i tvålindustrin. För detta behov skulle den ej ens behöva avfärgas. Ty även om den gröna färgen skulle bibehållas i den färdiga tvålen, vore detta icke någon nackdel, då tvålen ändå ofta färgas.

För linoljans användbarhet till fernissa anses jodtalet utgöra en måttstock. *Hilditch*<sup>10)</sup> uppger för god linolja ett jodtal på minst 170—175, 45 % eller mera linolensyra, linolsyra mellan ungefär 25 och 15 % och oljsyra 20—30 %. Som synes kan spireaoljan anses fylla dessa fordringar. Nu kan det emellertid ifrågasättas om en hög halt av starkt omättade syror och därmed sammanhängande högt jodtal kan anses vara så gynnsamt för fernissaberedning. De starkt omättade syroras autooxidation, gynnad av katalysatorer, synes nämligen i synnerhet vid

<sup>10)</sup> *Chemical constitution* sid. 165.

utomhusmålning göra den färgpigmentet sammanbindande torra oljefilmen spröd och pulverformig så att färgen av regn och i övrigt på mekanisk väg lätt sköljes eller strykes bort. Denna rätt snabba oxidativa förstöring av målningen gynnas kanske även av färgpigment, som själva ha katalytisk verkan såsom blyvitt och titanvitt. En mindre starkt omättad olja med lägre jodtal kan därför möjligen ge en hållbarare färg. Den målade ytan blir med en sådan fernissa kanske mindre hård, men denna olägenhet kunde igen motverkas genom inblandning i fernissan av något billigt, fettlösligt harz.

Även andra egenskaper hos en fernissa såsom dess förmåga att häfta vid den bestrukna ytan, dess förhållande vid torkning m.m., skulle för spireaoljans vidkommande erfordra undersökning. Som torr bör den nämligen hålla sig jämn och glatt utan att skrupna, rynka sig eller spricka sönder.

Ännu en möjlighet återstår för oljans användning. Raffinerad och härdad kunde den nämligen utgöra råmaterial inom margarindustri. Men för att detta skall vara möjligt fordras naturligtvis att den ej har för hälsan skadliga verkningar och att den kan tillverkas till konkurrenskraftigt pris i brukbar form, omständigheter, som ej a priori kunna fastställas.

Vi ha ansett oss böra göra dessa påpekanden även om det är rätt så tvivelaktigt, om odling av växten kan bli lönande och oljan praktiskt användbar.

### Experimentell del.

*Råmaterial.* Frukterna av Spirea ulmaria skördades till en början i september, men emedan frukterna då redan i riklig mängd falla av, företogs skörden senare i slutet av augusti oaktat fröna då ännu delvis äro gröna. Efter fruktklasarnas torkning falla fröna lätt av vid tröskning och omskakning. Blad, stjälkbitar o.dyl. avlägsnades genom siktning. Fröna innehålla då ännu avsevärda mängder av fint damm, som sikades bort med ett så fint sikt att fröna ej kunde passera maskorna. På detta sätt erhöles ett rätt rent frö. Renhetsgraden utgjorde ungefär 99 %. Emedan en del av fröna äro ytterst små är emellertid en noggrann bestämning av renhetsgraden svår att utföra.

Fröna äro mycket lätta. Litervikten utgör i medeltal av flera bestämningar endast 257 g.

Av hela frön kan vid extraktion med eter eller bensin endast ett par procent fet olja utvinnas. Målningen av fröna visade sig emellertid stöta på betydande svårigheter. Ingen tillgänglig laboratoriekvarn rädde på uppgiften. Med en stor mortel, som vi tillverkade av grov smärgel (No. 17) och cement samt pistill av samma material, kunde dock fröna lätt pulveriseras. Pors-

linsmortel var ej användbar. Svårigheterna med förmalningen av fröna beror sannolikt icke på deras fetthalt, utan därpå att de innehålla en betydande mängd vax, som gör dem glatta. Vaxet avsätter sig även på de rivande ytorna i mortlar och kvarnar, vilket omöjliggör förmalningen.

*Analys av fröna.* Fettbestämningen utfördes både med eter och bensin (kp. 50—60°) som lösningsmedel för frön skördade under olika år (43—46). Medelvärdet av dessa bestämningar utgjorde 14,74 %. Härvid är dock att observera att i denna råfettmängd ingår allt vid extraktionen i en Twisselmann-apparat löst vax. Råprotein, kvävefria extraktivännen, råfiber och aska bestämdes enligt Statens Agrikulturkemiska laboratoriums officiella metoder.<sup>11)</sup> Minst två analyser utfördes för varje bestämning och medelvärdet av dessa är angivet i följande sammanställning:

		Beräknat på torrsubstans gör detta
Vatten .....	12,99 %	—
Råfett .....	14,74 "	16,94
Råprotein .....	16,96 "	19,50
Kvävefria extraktivännen ..	22,54 "	25,90
Råfiber .....	27,20 "	31,26
Aska .....	5,57 "	6,40
	100,00 %	100,00

*Fettets utvinning och bearbetning.* Emedan spireafröna äro mycket lätta, fordra de en relativt stor extraktorvolym, om någon större mängd fett skall kunna erhållas. Någon sådan apparat stod oss ej tillbuds. Vi konstruerade därför en apparat med c. 4 liters extraktor- och 8 liters destillatorvolym. För kylningen valdes 4 st. vanliga återloppskylare, emedan en sådan anordning möjliggör ett jämnare utflöde av kondensatet över frömjölet i extraktorn. Som värmekälla användes en vanlig elektrisk kokplatta på 650 watt. Med halv belastning fås med en sådan en lagom stark kokning för bensinet. Apparaten, som byggdes av Oy Santasalo-Sohlberg Ab, fungerade fullt tillfredsställande. Den möjliggjorde extraktion av ända till 1250 g spireafrö i gången. Ca 4 l bensin användes för varje extraktion. Utbytet utgjorde i medeltal ca 11 %. Extraktionen fick fortgå 6—8 timmar. Efter bensinlösningens filtrering behandlades den så som nedan beskrives.

Frömjölet kvarhåller en betydande mängd bensin. Detta återvanns sålunda, att mjölet överfördes i en korthalsad rundkolv av jenaglas, som upphettades på vattenbad under samtidigt inblåsande av vattenånga i kolven. Från destillatet avseparera-

<sup>11</sup> Maataloushallituksen vahvistamat lannoitteiden ja rehruaineiden tutkimusmenetelmät. Helsinki 1936. Sid. 58—60, 62—63, 64—66, 69—70.

des bensinet och torkades med kalciumklorid. Ungefär 1 liter bensin återvanns på detta sätt från varje extraktion.

Oljan innehåller en avsevärd mängd vax. Detta utfaller till en del efter det bensinlösningen genom destillation koncentrerats, som ett fint vitt pulver. Detta avsögs och tvättades flera gånger med bensin. De sista bensinresterna avlägsnades sålunda att bensinet fick avdunsta och slutligen genom torkning i vakuumexsickator. Genom denna behandling erhöles en vaxmängd utgörande 11,64 % av råfettets vikt.

Den bensinhaltiga fettlösningen är mörkgrön. Den avfärgades genom behandling med aktivt kol i värme. Kolet avsögs i en med ånga upphettad büchnertratt och tvättades upprepade gånger med bensin. Sedan detta till den grad det var möjligt, avdestillerats på vattenbad, fortsattes avdunstningen i vakuum tills fettets var fritt från bensin. Vakuumkolven hölls hela den tid avdunstningen försiggick i kokande vatten och genom kapillaren leddes koldioxid. Sålunda behandlat var fettets gult eller svagt gulgrönt. Vid avsvälmandet utfaller dock ännu så mycket vax att oljan får en vaselinartad konsistens. Fettet hölls därför skyddat för luft i en med koldioxid fylld flaska under några dygn, varpå vaxet avfilterades. En minimal mängd vax stannar dock kvar i oljan och faller först efter årslång lagring ut som små, mörka flockar, vilka till slut avsätta sig och bilda en tunn bottenbeläggning i kärnen. Detta lösta vax fanns kvar i de flesta av de prov, som användes vid utförande av analyserna och ha naturligtvis i någon mån påverkat dem. Dock torde de härav förorsakade avvikelserna vara ytterst minimala.

För att bestämma halten av vaxet i oljan togs två prov av den som het omedelbart efter behandlingen i vakuum. Vardera provet utgjorde ca 12 g och hällades i 50 ml tarerade dekanterglas, som sedan vägdes noggrant. Dekanterglasen höllos ungefär tre veckor i vakuumexsickator för att vaxet skulle få tid att utfalla så fullständigt som möjligt. Härefter filterades proverna i glasfilterdeglar (1 G 2). Det kvarblivna vaxet tvättades fyra gånger med 5 ml avkyld alkohol i gången, varpå luft under en timmes tid sögs genom filtret. Slutligen höllos deglarna i vakuumexsickator under ett dygn, varefter de vägdes. Bestämningarna visade en överraskande god överensstämmelse och utgjorde resp. 6,05 och 6,09 % vax. Detta kan därför ungefär anses vara den mängd vax, som fanns kvar i den heta, bensinfria oljan. Totalt skulle oljan alltså innehålla ca 17 % vax. Vaxbestämningarna kunna dock ej göra anspråk på någon större exakthet. Hela växten är för övrigt vaxhaltig. Genom extraktion av de torkade bladen med eter i Tvissemanns apparat erhöles 4,76 % vitt vax. Fortsatt extraktion med alkohol gav ytterligare 16,57 % av en återstod, som dock var brungul.

Vaxet är tillsvidare nästan oundersökt. Ur alkohol och andra lösningsmedel utfaller det som runda korn och har ej det vanliga för vax karakteristiska utseendet. Smältpunkten är ovanligt hög. Den påverkas i betydande grad av den hastighet varmed upphettningen sker. Vid långsam uppvärmning börjar vaxet mörkna ungefär vid 205° och smälter vid ca 260°. Försiggår upphettningen snabbare sintrar vaxet vid ca 220° och smälter vid ungefär 240°. Som smält är det alltid svart, men sönderfaller under gasutveckling först vid ännu högre temperatur.

Efter förtvålning med alkoholisk kaliumhydroxidlösning bildas, då lösningen avsvälvar, en geléliknande fast substans. Denna avfilterades, tvättades grundligt med destillerat vatten och torkades på vattenbad. Återstoden är svagt gulbrun och liknar bivax, men är avsevärt hårdare. Den sintrar något vid 75°, börjar smälta vid 114° och är fullständigt smält vid 154°. Här är alltså sannolikt fråga om en blandning av vaxalkoholer.

De vid förtvålningen uppkomna syrorna smälta vid 169—170°. Bestämningen av förtvålningstalet stötte på svårigheter. Då det förtvålade vaxet så lätt stelnar vid avsvälmandet och tilldroppningen av saltsyra, kunde värden med tillfredsställande överensstämmelse tillsvidare icke erhållas. Så mycket framgick dock att förtvålningstalet ligger vid 100 eller obetydligt däröver.

#### *Analys av den feta oljan.*

*Sp.vikt och fettkonstanter.* Oljans spec.vikt är

$$d_4^{20} = 0,9331.$$

Följande konstanter bestämdes för oljan:

Syratal .....	3,87
Förtvålningstal ....	191,7
Jodtal .....	182,7
Hydroxyltal .....	9,9
Hexabromidtal ....	39,2
Polensketal .....	0,27
Reichert-Meissl-tal ..	0,42
Refraktion $n_D^{15,9}$ ....	1,48480

Med de vid hexabromidtalbestämningen erhållna bromerade syrorna gjordes oktabromidprov. Syrorna löste sig fullständigt i bensol, varav framgår, att högre omättade syror än linolensyra ej förekomma i fettets.

*Oförtvålbara ämnen.* Uppdelningen av fettets i oförtvålbara ämnen och syror utfördes enligt *Davidsohns* metod<sup>12</sup>). Fettets visade sig i medeltal innehålla 5,0 % oförtvålbart och 90,1 % syror.

<sup>12</sup> *Untersuchungsmethoden der Öle, Fette und Seifen*, Berlin 1926, 87.

Mängden steriner i det oförtvåbara bestämdes i en alkoholisk lösning med digitonin enligt *Windaus*.<sup>13)</sup> Bestämningen gav vid handen, att fettets sterinhalt var 0,27 %.

*Halten av mättade och omättade syror.* Enligt *Kaufmann*<sup>14)</sup> kan sammansättningen av en fettsyrablandning beräknas, om man känner dess halt av mättade fettsyror samt dess jod- och rodantal, under förutsättning att andra omättade syror än olj-, linol- och linolensyra ej ingå. För att utföra en sådan beräkning bestämdes på ur fettets erhållna syror deras halt av mättade fettsyror enligt *Bertram*<sup>15)</sup> samt fettsyrornas jod- och rodantal. Resultatet blev:

Mättade fettsyror	=	8,8 %
jodtal anl. Hanus	=	182,7 »
rodantal	=	119,0 »

Vid bestämningen av rodantalet var reagenslösningen 0,2 N och överskottet reagens var ca 150 %.

Senare forskningar ha visat att Kaufmanns formler äro felaktiga på grund av att de av honom angivna värdena för linol- och linolensyrornas rodantal icke äro korrekta<sup>16)</sup>. Vid beräkning av fettsyreblandningens sammansättning har korrigerade formler använts<sup>17)</sup>. Följande värden erhöles:

Oljsyra	.....	=	28,2 %
linolsyra	.....	=	16,2 »
linolensyra	.....	=	46,8 »
mättade syror	....	=	8,8 »

*Identifiering av de omättade syror.* De omättade fettsyrorna identifierades enligt en av *Pajari*<sup>18)</sup> på basen av andra förfaranden utarbetad metod. Denna grundar sig därpå att de vid försiktig oxidation av de omättade fettsyrorna bildade oxisyror ha olika löslighet i eter, alkohol och vatten.

22,8 g fettsyror, erhållna genom förtvålning av fett, delades i fyra lika stora delar, vilka var för sig behandlades på följande sätt. Syror löstes under uppvärmning på vattenbad i 530 ml enprocentig natriumhydroxidlösning. 2,3 liter vatten tillsattes, varefter tvällösningen avkyldes tills temperaturen sjunkit under + 10°. Oxidationen utfördes med 430 ml enprocentig kaliumpermanganatlösning, vilken likaså avkyldes under + 10°. Permanganatlösningen tillfördes tvällösningen i små portioner under 2 minuters tid. Därvid tilläts temperaturen

<sup>13)</sup> *Kofler, Die Saponine.* sid. 58.

<sup>14)</sup> *Studien auf dem Fettgebiet.* Berlin (1925), 69—75, 126—128.

<sup>15)</sup> *Zeit. Unters. Nahr. Genussm.* (1928), 55, 179—187.

<sup>16)</sup> *Hilditch, The Chemical Constitution of Natural Fats.* s. 138.

<sup>17)</sup> *Chem. Eng. News.* (1944), 22, 606.

<sup>18)</sup> *Ann. acad. scient. Fenn.*, Ser. A. Tom. 59 No 6, (1942), sid. 78 och följ.

icke stiga över + 10°. Oxidationen fick fortgå sammanlagt 8 minuter, varefter avfärgning skedde med SO<sub>2</sub> · 107 ml konc. klorvätesyra tillfogades, och blandningen fick stå ca. 12 timmar. Därpå avfilterades fällningen och torkades på fajanstallrik. Av de fyra oxidationerna erhöles sammanlagt 10,4 g lufttorr fällning. De förenade fällningarna blandades i en stor mortel med 6 gånger sin vikt kvartssand, varpå mättade, icke oxiderade omättade samt spjälkta syror avlägsnades genom extraktion med bensin i en soxletapparat (5 timmar). Sammanlagt 3,12 g syror erhöles ur bensinextraktet. Återstoden efter bensinextraktionen underkastades därefter en förnyad 15 timmars extraktion med eter, varvid 0,05 g eterlöslig substans erhöles. Slutligen fick återstoden efter extraktionen med eter undergå en 6-timmars extraktion med alkohol. Härvid erhöles 3,88 g alkohollöslig substans. Återstoden i extraktionshylsan kokades med 500 ml vatten och filterades. Efter avdunstning av vattnet kvarstod endast en obetydlig rest, som var för liten för vidare undersökning.

*Påvisande av olj- och linolsyra.* Eterextraktet omkristalliserades ur alkohol. Efter 5:te omkristalliseringen förblev smältpunkten oförändrad 130—131°.

Alkoholextraktet behandlades enligt *Nicolet och Cox*<sup>19)</sup> på följande sätt. Substansen kokades med 850 ml vatten och 1,5 ml konc. saltsyra. Den olösta delen avfilterades, varefter lösningen lämnades att stå i och för kristallisation. Den utfallna substansen avfilterades, varefter den ovannämnda olösliga substansen på nytt kokades med en lösning av ovan angiven sammansättning. Denna procedur upprepades sammanlagt sex gånger, varvid moderluten från den första omkristalliseringen användes vid den 3:dje och 5:te kokningen, medan moderluten från 2:dra omkristalliseringen användes vid 4:de och 6:te kokningen.

Av olöslig substans återstod ca. 0,2 g.

Den substans, som erhöles vid första kokningen (0,939 g) omkristalliserades ur isättika. Efter 6:te omkristalliseringen förblev smältpunkten oförändrad 156—156,5°. Utbyte: 0,1793 g.

Substansen från andra kokningen (0,4154 g) omkristalliserades fem gånger ur isättika och tre gånger ur alkohol, varvid en substans med smp. 174,5—175° erhöles.

Den från tredje kokningen erhållna substansen (0,6213 g) omkristalliserades tre gånger ur isättika och tre gånger ur alkohol. Den erhållna produkten smälte vid 174,5—175°.

De från fjärde och femte kokningen erhållna substansmängderna, 0,3087 g, förenades och omkristalliserades tre gånger ur alkohol. Kristallisationsprodukten hade smp. 174,5—175°.

<sup>19)</sup> *J. Am. Chem. Soc.* (1922), 44, 144.

Blandsmältpunkten för de vid 174,5—175° smältande syror bestämde. Då ingen depression kunde iakttagas sammanblandades dessa substanser. I utbyte av dem erhöles sammanlagt 0,229 g.

Den olösliga återstoden omkristalliserades fyra gånger ur etanol. Kristalliseringen resulterade i en syra med smp. 130—131°. Ett blandprov med den ur eterextraktet framställda oxisyran gav ingen smältpunktsdepression, varför båda substansmängderna förenades. I utbyte erhöles sammanlagt 0,1769 g.

*Elementaranalys och molviktsbestämning av oxifettsyrorna.*

*Syran med smp. 130—131°.*

Funnet: C = 68,42 %  
H = 11,48 »

Ber. för dioxistearinsyra:  
C = 68,31 %  
H = 11,47 »

Molekularvikt best. i kamferlösning:

Funnen: M = 317,9  
Ber. M = 316,47

*Syran med smp. 156—156,5°*

Funnet: C = 61,94 %  
H = 10,60 »

Ber. för  $\alpha$ -sativinsyra  
C = 62,04 %  
H = 10,41 »

Molvikt; funnen M = 352,6  
Ber. M = 348,47

*Syran med smp. 174,5—175°.*

Funnet: C = 61,62 %  
H = 10,32 »

Ber. för  $\beta$ -sativinsyra  
C = 62,04 %  
H = 10,41 »

Molvikt; funnen M = 350,8  
Ber. M = 348,47

*Påvisande av linolensyra som hexaoxistearinsyror:* Filtratet efter två av de tidigare nämnda fyra oxidationerna neutraliserades med natriumhydroxid och indunstades till liten volym. Därefter ansyrades det indunstade filtratet med klorvätesyra. Fällningen, som uppstod, avfilterades och tvättades med eter. Därpå kokades den med 150 ml. vatten. Blandningen filtrerades och filtratet fick svalna. Den fällning, som sålunda erhöles, avfilterades och omkristalliserades 6 ggr ur 150 ml vatten i gången, varvid 0,1266 g oxisyra med smp. 201,7—203,7° erhöles.

Analys. Funnet: C = 57,20 %  
H = 9,63 »

För linusinsyra ber. C = 56,82 %  
H = 9,54 »

Molvikt; funnen M = 380,6  
Ber. M = 380,47

Moderlutarna från ovannämnda kristallisationer förenades och indunstades till liten volym. Vid avsvälning utkristalliserades en substans, som avfilterades och omkristalliserades en gång ur vatten och fyra gånger ur etanol. En oxisyra med smp. 172,5—175° erhöles. Den underkastades elementaranalys.

Funnet: C = 56,53 %  
H = 9,68 »

För isolinusinsyra ber. C = 56,82 %  
H = 9,54 »

Molvikt; funnen M = 381,7  
Ber. M = 380,47.

*Identifiering av de mättade syror.* Vid överföring av de omättade syror i oxisyror avlägsnades, såsom redan nämnts, de mättade syror genom extraktion med petroleumeter. Efter det petroleumetern avdestillerats avskiljdes de mättade syror från eventuellt ännu förekommande omättade och genom spjälkning uppkomna lägre fettsyror genom oxidation med kaliumpermanganat och utfällning av magnesiumsalterna enligt *Bertram*<sup>20</sup>).

Ur den på detta sätt erhållna blandningen av mättade fettsyror gjordes försök att åtskilja dem genom adsorption i aktivt kol enligt en av *Cassady*<sup>21</sup>) utarbetad metod. Dessa försök ledde dock ej till något resultat.

Vi grepo därför till ett annat förfarande. Från en ny sats syror avlägsnades de omättade syror enligt *Bertrams* metod. Härvid erhöles 1,6 g mättade syror, varav först silversalt framställdes, som sedan överfördes i metylestrar (1,8 g). Genom högvakuumdestillation delades dessa i två fraktioner med kp. resp. 140—155° och 155—165°, vardera vid 1,4 mm.

Då den lägre kokande fraktionen tre gånger omkristalliserats ur metylalkohol hade den smp. 24—26°. Den högre kokande fraktionen hade, behandlad på samma sätt, smp. 40—42°. Fraktionen med smp. 24—26° förtvålades, behandlades med saltsyra, syror extraherades med eter och lösningen torkades med natriumsulfat. Sedan eter avlägsnats återstod 0,416 g syror med smp. 47—48°. Genom omkristallisering ur ättiksyra stegrades smp. till 50—53°. (0,160 g). Vid förbränning av denna substans erhöles för kol 73,81 % och för väte 12,39 %. Dessa värden stämma likväl ej på någon mättad fettsyra ej heller molekularvikten. En blandning av två eller flera syror föreligger därför sannolikt.

Då fraktionen med smp. 40—42° behandlades på samma sätt som estrarna med sp. 24—26° blev återstoden så liten att vidare undersökning av den ej var möjlig.

<sup>20</sup> *Zeit. Unters.Nahr.-Genussm.* (1928), 55, 179—187.

<sup>21</sup> *J.Am.Chem.Soc.* (1940) 62 3073; (1941) 63 2736.

En identifiering av de mättade syrorna ledde alltså tillsvidare ej till något resultat. Vår avsikt är nu att på annan väg icke blott försöka få en sådan till stånd, utan även att kontrollera de resultat, som med denna undersökning vunnits, samt därutöver försöka bestämma halten av enkla och blandade glycerider. Dessutom kommer vaxet att undersökas.

Svenska Handelshögskolans laboratorium. Helsingfors i maj 1950.

### Summary.

The fatty oil from the fruits of *Spirea ulmaria* has been investigated. The seeds, which have been tested in samples taken during several years, had an average oil content of 16,94%. Of this amount however about 17 % was a high melting wax. The spec. gravity of the oil was  $d_4^{20} = 0,9331$ , the saponification number 191,7 and the iodine number 182,7. The oil is a drying one. Calculated according to *Kaufmann-Mehlenbachers* formulæ the fatty acids isolated from the glycerides of the oil had a composition as follows: saturated acids 8,8 %, oleic acid 28,2 %, linoleic acid 16,2 % and linolenic acid 46,8 %. The unsaturated acids were identified by the hydroxyacids, obtained by slight oxydation with potassium permanganate. The melting point, percentage composition and molecular weight of the hydroxyacids was determined. The identity of the saturated acids could not so far be established.

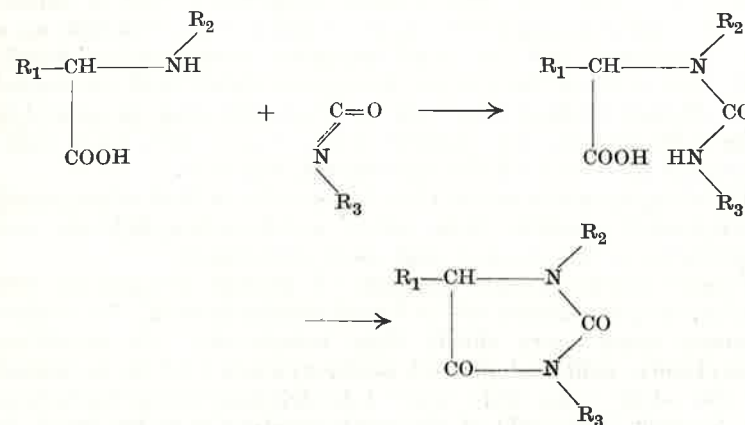
The possibilities of cultivation of the plant, the technical extracting and the use of the oil are discussed.

## Preparation of Phenylhydantoin\*

*Gust.-Ad. Holmberg.*

(Received May 10, 1950.)

Hydantoin is often prepared by allowing isocyanates or cyanic acids to react with amino acids and heating the ureidoacids formed in diluted hydrochloric acid to effect the ring closure:



This paper deals with cases in which the method has been applied to substances in which  $\text{R}_1$  is a phenyl group and  $\text{R}_2$  and  $\text{R}_3$  are hydrogen atoms or phenyl groups. The investigations have not, however, been extended to include 5-phenylhydantoin as a good method exists for the preparation of the latter from cheap and simple chemicals<sup>1</sup>.

\* This article was received by the Editor on the 10th of May, 1950. The printing has, however, been delayed as a consequence of reasons, which do not depend on the author. In the meanwhile the synthesis of *dl*-3,5-diphenylhydantoin has been published by *Kjær* in an article (*Acta Chem. Scand.* **4**, 892), received by the Editor of the *Acta Chemica Scandinavica* on the 1st of June, 1950.

<sup>1</sup> H. T. h. Buchener and V. A. Lieb, *J. prakt. Chem.* [2] **141**, 27 (1934).

*l*-3.5-Diphenylhydantoin has earlier been prepared by Ehrlich<sup>2</sup> from phenyl isocyanate and *l*- $\alpha$ -aminophenylacetic acid. The yield, however, was not mentioned. Experiments performed according to Ehrlich's directions but starting from *dl*- $\alpha$ -aminophenylacetic acid gave a fairly good yield of 83.5 per cent of the theoretical amount.

1.5-Diphenylhydantoin has been prepared even earlier by Aspelund from ethyl  $\alpha$ -chlorophenylacetate and phenylurea with sodium ethylate as a condensation reagent<sup>3</sup> and by action of alkali on 5-bromo-1.5-diphenylbarbituric acid<sup>4</sup>.

When attempts were made to prepare this substance according to the above-mentioned method it was found to be impossible to isolate a stable hydrochloride of the amino acid,  $\alpha$ -anilino-phenylacetic acid. Cyanic acid was therefore allowed to react with the amino acid in question. This was performed by adding an excess of potassium cyanate to an alcoholic solution of the amino acid, after which hydrochloric acid was gradually added to free the cyanic acid. The corresponding ureido acid, *N*-aminoformyl- $\alpha$ -anilino-phenylacetic acid, could not be isolated as a pure substance, but the chief impurity,  $\alpha$ -anilino-phenylacetic acid, went into solution when the impure ureido acid was boiled with diluted hydrochloric acid to close the ring to give 1.5-diphenylhydantoin. The method does not give very good yields (about 24 per cent of the theoretical amount).

These experiments reveal that Aspelund's method of preparing 1.5-diphenylhydantoin from ethyl  $\alpha$ -chlorophenylacetate and phenylurea is the simplest and most convenient.

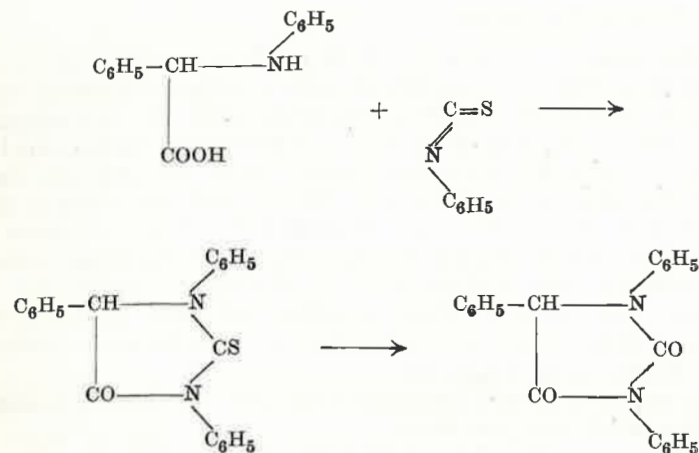
Phenyl isothiocyanate instead of phenyl isocyanate was used in the preparation of 1.3.5-triphenylhydantoin. As isothiocyanates react more slowly than isocyanates, the  $\alpha$ -anilino-phenylacetic acid and phenyl isothiocyanate had to be heated to 130—140°. In this way 1.3.5-triphenyl-2-thiohydantoin was formed. The yield of the crude product is rather good, 80 per cent of the theoretical amount, but considerable losses can scarcely be avoided during the purification of the substance. The pure substance melts at 161—162°.

The sulfur atom of the thiohydantoin can be replaced with oxygen by heating the substance in an aqueous solution of chloroacetic acid. The reactions are:

2 F. Ehrlich, *Biochem. Zeitschr.* 8, 452 (1908).

3 H. Aspelund, *This Journal* 49, 60 (1940).

4 H. Aspelund, *Acta Acad. Aboensis, Math. et Phys.* XII, 5 (1939).



1.3.5-Triphenylhydantoin melts at 124—126°.

### Experimental Part

#### 3.5-Diphenylhydantoin.

To 45 ml. of 1-N solution of sodium hydroxide in a 100 ml. flask were added 6.35 g. of  $\alpha$ -aminophenylacetic acid. The flask was fitted with a mechanical stirrer and immersed in an ice bath. The stirrer was started and 5.00 g. (1.00 equivalent) of phenyl isocyanate was added drop by drop. The ice bath and the stirrer were then removed, the flask was closed with a stopper and shaken until the odour of phenyl isocyanate had disappeared. During these operations a solid substance formed. It was now filtered by suction, washed with a small quantity of water, and identified as diphenylurea, m.p. after recrystallization from alcohol 233—234°. Its weight was 0.57 g.

Hydrochloric acid was added to the filtrate and the crude *N*-anilinoformyl- $\alpha$ -aminophenylacetic acid (10.35 g.), which separated, was filtered by suction. It was heated without purification with a mixture of 25 ml. of conc. hydrochloric acid and 225 ml. of water. During this operation the ureido acid powder gradually changed into crystalline 3.5-diphenylhydantoin. After 18 hours, when no more powder could be seen, the mixture was cooled and the solid substance was filtered by suction. It melted at 189—190°, and was recrystallized from ethyl alcohol. The yield was 8.87 g. or 83.6 per cent of the theoretical amount.

The properties of *dl*-3.5-diphenylhydantoin are, of course, similar to those of the *l* isomer, optical activity excepted.

*1.5-Diphenylhydantoin*

Experiment 1. In 100 ml. of 96 per cent ethyl alcohol contained in a 250 ml. flask fitted with a reflux condenser were dissolved 4.54 g. of  $\alpha$ -anilinophenylacetic acid. To this solution 2 g. of potassium cyanate in 20 ml. of water were added and the mixture was boiled for seven hours. Next morning the very slight flocculent precipitate was filtered and the solvent was evaporated. The residue was treated with 50 ml. of water to which 5 ml. of 1-N solution of sodium hydroxide had been added. The solution was shaken with decolourizing carbon for 10 minutes and filtered. Five millilitres of conc. hydrochloric acid were then added, whereupon 3.07 g. of unchanged  $\alpha$ -anilino-phenylacetic acid separated.

The experiment was repeated with only one hour's heating, but the result was the same.

Experiment 2. In a 250 ml. flask fitted with a reflux condenser and a dropping funnel 4.54 g. of  $\alpha$ -anilinophenylacetic acid were dissolved in 100 ml. of ethyl alcohol. To this solution 5.00 g of potassium cyanate in 12 ml. of water were added. The cyanic acid was then freed with 12 ml. of conc. hydrochloric acid. After 24 hours the mixture was heated on the steam bath for six hours. The solvent was evaporated and the residue was treated with 50 ml. of 1-N solution of sodium hydroxide. The main part of the substance dissolved and the turbidity disappeared when the solution was extracted with ether. Dilute hydrochloric acid was then added until the mixture was acid to congo red, and the precipitate was filtered. It weighed 4.38 g. and probably consisted of crude N-aminofornyl- $\alpha$ -anilinophenylacetic acid and unchanged  $\alpha$ -anilinophenylacetic acid. It was boiled without further purification for three hours with a mixture of 25 ml. of conc. hydrochloric acid and 250 ml. of water. When the mixture had cooled, 1.08 g. of 1.5-diphenylhydantoin, m.p. 195—198°, were filtered. Next morning an additional quantity of 0.07 g. with the same melting point was obtained. The yield was consequently 1.15 g. (24 per cent of the theoretical amount.)

About 2 g. of unchanged  $\alpha$ -anilinophenylacetic acid was isolated from the solution.

*1.3.5-Triphenyl-2-thiohydantoin*

Seventy-five grams of  $\alpha$ -anilinophenylacetic acid and 54 g. of phenyl isothiocyanate were heated to 130—140° in a flask immersed in an oil bath. Immediately after mixing the components an almost solid paste formed, but before the bath temperature had been reached it melted to give a greenish liquid. After about three hours it became viscous, and contained some solid substance. When the heating had been continued for six

hours, the now completely solid mixture was boiled with ethyl alcohol and filtered when cold. These operations were repeated twice, the insoluble substance being finely powdered before each boiling. In this way 90 g. of crude 1.3.5-triphenyl-2-thiohydantoin, m.p. 152—154° was isolated. This corresponds to 80 per cent of the theoretical amount. Before analysis it was re-crystallized from ethyl alcohol. The pure material melted at 161—162°.

120.6 mg. gave 79.4 mg. of BaSO<sub>4</sub>.  
 9.12 % S according to the analysis  
 9.31 % S calc. for C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>S

1.3.5-Triphenyl-2-thiohydantoin is sparingly soluble in cold ethyl alcohol, more soluble in hot ethyl alcohol. It is soluble in ether, but insoluble in water and benzene.

*1.3.5-Triphenylhydantoin*

Thirty grams of 1.3.5-triphenyl-2-thiohydantoin and a solution of 80 g. of chloroacetic acid in 150 ml. of water were placed in large tubes of thick high melting glass. The tubes were closed and heated to about 150° for three hours. During this time the substance had set to a semisolid transparent mass below the chloroacetic acid solution and had a strong odour of hydrogen sulfide and other sulfur compounds. The tubes were emptied into a flask and washed with water. One hundred millilitres of conc. hydrochloric acid were then added. Next day the mixture was heated on the steam bath for two hours in order to break down any sulfur complex that might have formed. After cooling the solidified material was filtered, dried and powdered. When this powder was treated with 300 ml. of ether it immediately formed an oily mass. The mixture was slightly warmed and rubbed with a glass rod. After a while the ether was decanted. These operations were repeated three times. After the last treatment the residue had changed into a brown solid substance. The combined slightly coloured ether solutions were decolourized with active carbon and filtered. The ether was now slowly distilled from the colourless filtrate. When about 150 ml. remained, the solution was poured into a dish and the ether was allowed to evaporate at room temperature. In the dish three remained 17.1 g. of crude solid 1.3.5-triphenylhydantoin, which was dried on a porous plate. After some day the bad odour of the crude substance had disappeared. The melting point was 116—120°. The hydantoin was purified by dissolving in ether and treating with decolourizing carbon. After this purification the melting point was 124—126°.

140.3 mg. gave 10.70 ml. of  $N_2$  at 746.7 mm. and 20.2°.  
8.72 % N according to the analysis  
8.54 % N calc. for  $C_{21}H_{16}O_2N_2$

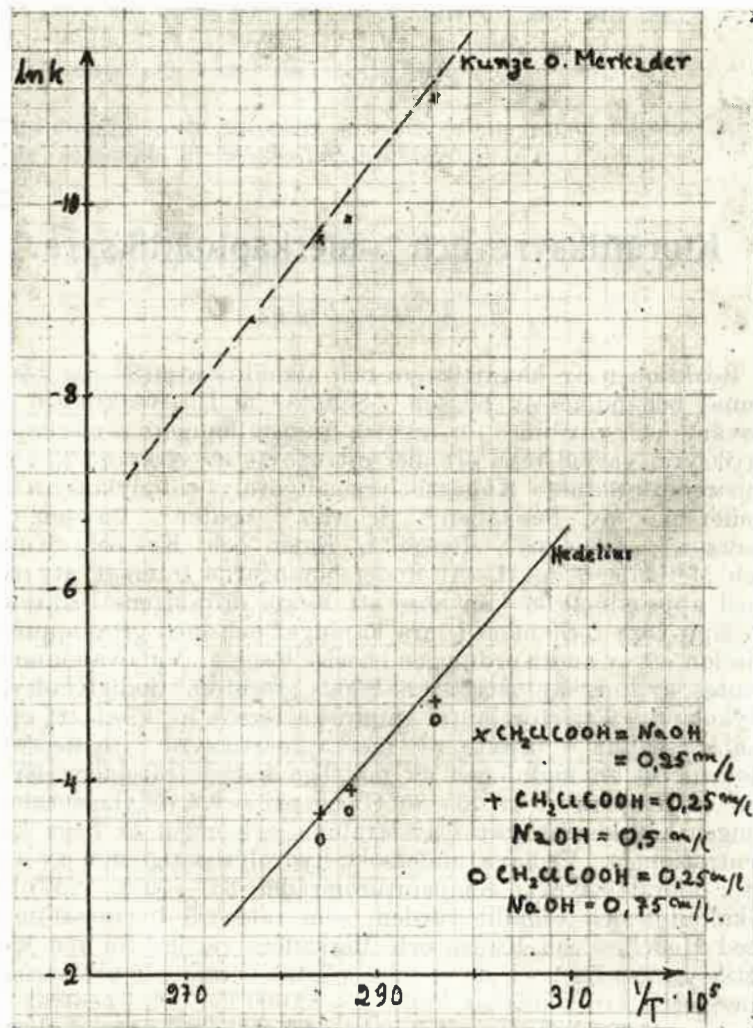
1.3.5-Triphenylhydantoin is soluble in ethyl alcohol and ether, insoluble in benzene and water.

## Klorättiksyra och $\alpha$ -merkaptöättiksyra.

*T. E. Bremer.*

Reaktionen av klorättiksyra och alkalihydrosulfid har bland annat behandlats av Klason<sup>1</sup>, Schütz<sup>2</sup> m. fl. Reaktionen har använts och användes för teknisk framställning av  $\alpha$ -merkaptöättiksyra, varvid man erhåller ett utbyte av cirka 85 % i ren separerad produkt. Klorättiksyrans hydrolys till glykolsyra har undersökts av Buchanan<sup>3</sup>, Schwab<sup>4</sup>, Senter<sup>5</sup>, Dawson och Lowson<sup>6</sup>, Hedelius<sup>7</sup>, Pycock<sup>8</sup>, Euler och Kassel<sup>9</sup>, Kunze och Merkader<sup>10</sup> m. fl. Av undersökningarna framgår, att man med approximation kan anse ett första ordningens reaktionsförlopp vara förhållanden i sura lösningar och med grov approximation ett av andra ordningen i basisk lösning. Vid ovannämnda syntes av merkaptöättiksyra bildas, förutom tiodiglykolsyra, glykolsyra. Ett stort antal empiriska försök ha visat att optimala resultat i utbyte av merkaptöättiksyra i syntesreaktionen vid användningen av måttliga koncentrationer erhålles vid en temperatur av 75—80° C och pH  $\sim$  8,5 (Glykolsyrebildningen katalyseras starkt av strålning och något av höga koncentrationer). Vi hava undersökt hydrolyshastigheten av teknisk klorättiksyra i temperaturområdet 65°—79° C vid olika alkalinitet och erhållit värden, som rätt väl överensstämmer med Hedelius och Kunze och Merkaders värden för ren klorättiksyra (se fig.) och de ur våra värden beräknade aktiveringsenergierna äro i alkalisk lösning  $\sim$  22 000 kal och i neutral lösning  $\sim$  26 500 kal. I syntesområdet måste vi räkna med glykolsyrebildning. Hydrolyshastigheten och hydrolysjämvikten för merkaptöättiksyra är icke närmare undersökt ej heller jämvikten mellan svavelväte, merkaptöättiksyra, klorättiksyra och saltsyra.

En formellt hydrolysen av klorättiksyra liknande reaktion kunde sulfidolysen av klorättiksyra i  $H_2S$ -lösning tänkas vara. På grund av att solvatationen och därav härrörande entropiförändring och löslighet antagligt är en alldeles annan än i vatten och även på grund av den antagligt ringa dissociationen i  $H_2S$ -lösningar, är det icke sagt, att en glatt reaktion kunde åstad-



Försöken utförda av tekn. stud. Ch. Nordman.

kommas, i all synnerhet om vi hålla oss under rumstemperatur för att undvika höga tryck.

Jämvikten av reaktionen  $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{SHCOOH} + \text{HCl}$  är också obekant både i lösning och som gasreaktion. Vi skola göra en uppskattning av densamma varav vi se om vi ha utsikter att överhuvud inslä en ny väg för syntetisering av  $\alpha$ -merkptoättiksyra. Av de i reaktionen deltagande ämnena äro HCl och  $\text{H}_2\text{S}$  kaloriska data kända, klorättiksyrans termo-

dynamiska egenskaper ha i någon mån undersökts bland annat av Pickering<sup>11</sup>, Berthelot och Matignon, Steiner och Johnston<sup>12</sup>, Schjånberg<sup>13</sup>, Kirejew och Popow<sup>14</sup>, Patterson<sup>15</sup> m. fl. och resultaten finnas delvis tillgängliga i samlverk, däremot hänga  $\alpha$ -merkptoättiksyrans kaloriska värden mer eller mindre i luften; ångtryckskurvan är approximativt känd<sup>16</sup> och förbränningsentalfien är antagligen onoggrant bestämd. För klorättiksyra och  $\alpha$ -merkptoättiksyra äro teknolog E. Kojonen beräknat  $C_{pg}$  medelst användning av Bennewitz-Rossner förfarande<sup>\*</sup>). Han har kommit till resultaten:

$$C_{pg}^{(kl)} = 4,8 + 5,45 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ cal/mol}$$

$$C_{pg}^{(\alpha)} = 7,6 + 5,55 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ cal/mol}$$

$C_p$  värden kunna vi uppskatta med tillhjälp av Neumann-Kopp's regel angående partiella atomvärmen.

Entropierna för klorättiksyra och merkptoättiksyra i fast eller flytande tillstånd kunna vi med skälig approximation bestämma ur liknande föreningars entropier, som äro bekanta genom att beakta de olika komponenternas delentropier. För ångan vid grundreaktionen erhålla vi entropien genom att beräkna entropitillväxten vid förångningen ur

$$1) A = \lambda_{298} - TS_{\Delta}$$

där A är kompressionsarbetet vid 298° för att bringa ångan från ångtrycket till 1 atm. Entropien för ångan kan också erhållas genom avläsning ur ett logaritmiskt koordinatsystem vari avbildats entropien som funktion av molekylvikten för molekylerna med samma antal atomer i molekylerna. Entropivärdena ligga på en rät linje så att avläsningen är lätt.

Bildningsentalfierna i standard TP kunna vi beräkna ur de empiriskt bestämda förbränningsentalfierna,  $c_p$ -värdena och entalfierna vid aggregationstillståndsförändringarna.

De största diskrepanserna äro i  $\lambda$ -värdena. Beräkna vi  $\lambda$  ur de till buds stående ångtryckskurvorna erhålla vi såväl för  $\alpha$ -merkptoättiksyran som klorättiksyran värden omkring 14 Kal., i litteraturen anføres värdet 6,83 Kal. för klorättiksyra vid

<sup>\*</sup>) C—Cl bindningens frekvens har han antagit vara samma som i metylklorid. För S—H bindningen i  $\alpha$ -merkptoättiksyran har han använt valensfrekvensen 2 623  $\text{cm}^{-1}$  och deformationsfrekvensen 1 260  $\text{cm}^{-1}$ , för C—S respektive 510  $\text{cm}^{-1}$  och 200  $\text{cm}^{-1}$ . Genom beräkning av dietylsulfidens specifika värme som kontroll har Kojonen erhållit värdet 32,5 cal/mol vid 400° K och 39,1 cal/mol. vid 500° K, vilket väl överensstämmer med det empiriska värdet 36,2 cal/mol i intervallet 120—223° C.

50,4° C. Klorättiksyran är således associerad i ångform.  $\alpha$ -merkaptoättiksyrans polymera tillstånd är icke undersökt, dess höga viskositet i ett brett temperaturområde tyder på polymerisation. Om polymerisationen härrör av karboxylgruppen eller av en eventuell vätebrygga i HS-gruppen är oss veterligen icke bekant. Om det senare är fallet måste bindningen vid förångningen avbrytas och vi hava således att vänta ett högt  $\lambda$ -värde. Vi komma att i våra beräkningar använda oss av  $\lambda$ -värdet 13,5 för merkaptoättiksyran, vilket motsvarar det ur ångtryckskurvan beräknade  $\lambda$ -värdet. Det är klart att valet är godtyckligt.

De behövliga värdena för variablerna ha utvalts efter jämföring av tabellvärden i olika verk, främst LB. HwII och Eg.IIIc, Taschenbuch für Chemiker und Physiker 1949, R. Wenner, Thermochemical Calculations 1941 samt E. Justi: Spezifische Wärme, Enthalpie u. s. w. 1938. I det följande beteckna vi reaktionsarbetet med A, reaktionsentalfin med H och reaktionsentropin med S. Komponenternas entalpi och entropi betecknas med  $\Delta I$  och  $S_{\Delta}$ . De uppkommande ämnenas variabler har förtecknet +, index  $\alpha$  hänför sig till merkaptoättiksyra och kl till klorättiksyra, index B, V, F och K ange bildnings-, förbrännings-, smält- och förångningsstorheter. f, fl och g ange fast, flytande och gas. G anger grundreaktion.

Vi hava:

$$2) \quad A_G = H_G - T \cdot S_G$$

och

$$2a) \quad A_T \sim H_{298} - T \cdot S_{298} - T (0,0007 \cdot T - 0,20) \sum \nu C_p$$

vari:

$$3) \quad H = \sum \Delta I \text{ och}$$

$$4) \quad S = \sum S_{\Delta}$$

Vi hava för G-reaktionen:

$$\Delta I_B^{(kl)} = \Delta I_B^{(HCl)} + 2 \cdot \Delta I_B^{(CO_2)} + \Delta I_B^{(H_2O)} - I_V^{(kl)} = -122,6 \text{ Kal.}$$

$$a) \quad \Delta I_B^{(kl)} = \Delta I_B^{(kl)} + \Delta I_{F_{36}}^{kl*} + \Delta I_{K_{26}}^{kl} = -111,1 \text{ Kal.}$$

På samma sätt erhålles:

$$\Delta I_B^{(aff)} = -121,0 \text{ Kal.}$$

b) och

$$\Delta I_B^{(ag)} = -107,5 \text{ Kal. varvid för beräkning av } \Delta I_{K_{26}}^{(a)} \text{ använts ångtrycksvärden.}$$

\*) Beräknad ur tabellvärden för  $\alpha$ -klorättiksyra.

$$c) \quad \Delta I_B^{(H_2S)} = -5,3 \text{ Kal.}$$

$$d) \quad \Delta I_B^{(HCl)} = -21,9 \text{ Kal.}$$

och således enl. 3:

$$H_G = \sum \Delta I_B = -13,0 \text{ Kal.}$$

Vidare finna vi om vi beräkna  $S_{\Delta}$ -värdena grafiskt enligt metoden för molekyler med samma antal atomer i molekylern värdet:

$$S_{\Delta}^{(kl)} = 79 \text{ Cl och } S_{\Delta}^{(ag)} = 80 \text{ Cl,}$$

däremot finna vi om vi beräkna entropierna enligt Parks och Huffmann ur liknande föreningars entropier (genom beaktande av partialentropierna) och kompressionsarbetet:

$$a') \quad S_{\Delta}^{(kl)} = 44,6 \text{ Cl} + 8,8 \text{ Cl} = 53,4 \text{ Cl}$$

$$b') \quad S_{\Delta}^{(ag)} = 47,0 \text{ Cl} + 28,7 \text{ Cl} = 75,7 \text{ Cl}$$

Dessa värden äro säkrare än de ovan, ehuru  $b'$ -värdet kan vara för högt ifall  $\alpha$ -merkaptoättiksyran är polymer i gastillståndet. Vidare har vi direkt ur tabeller:

$$c') \quad S_{\Delta}^{(H_2S)} = 49,2 \text{ Cl}$$

$$d') \quad S_{\Delta}^{(HCl)} = 44,7 \text{ Cl}$$

och således enligt 4):

$$S_G = \sum S_{\Delta} = +17,8 \text{ Cl}$$

Ur entropi och entalfivärdena få vi ur 2):

$$A_G = -13\,000 - 3\,874 = -16\,874 \text{ cal. och sålunda för}$$

$$K_{p_{298}} \quad \text{ur } A_G = -RT \cdot \ln K_p \\ K_p \sim 10^{12,8}$$

$$\sum \nu C_p \text{ beräkna vi ur Kojonens värden för } C_p^{(kl)} \text{ och } C_p^{(ag)}$$

och ur:

$$C_p^{(H_2S)} = 7,15 + 3,32 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$C_p^{(HCl)} = 6,70 + 0,84 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$\sum \nu C_p = 2,35 - 1,48 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

och således:

$$A_T \sim -13\,000 - 17,8 \cdot T - (2,35 - 1,48 \cdot 10^{-3} \cdot T) (0,0007 T - 0,2)$$

$$\sim -13\,000 - 17,8 T - 1,8 \cdot T (0,0007 - 0,2)$$

för  $250^\circ \leq T \leq 550^\circ \text{ K}$

och således:

$$\log. K_p \sim \frac{2850}{T} + 3,7 + 0,00027 \cdot T$$

Vi anse oss, trots den stora ovissheten i  $\lambda$ -värdet för merkaptotättiksyran, kunna säga, att jämvikten är förskjuten fullständigt mot bildningen av merkaptotättiksyra och saltsyra, ett resultat, som på förhand kunnat uppskattats under förutsättning av att klorättiksyra och  $\alpha$ -merkaptotättiksyra har snarlika kaloriska egenskaper och reaktionsjämvikten sålunda huvudsakligast bestämmas av HCl och H<sub>2</sub>S.

Den av T oberoende termen i uttrycket för log K<sub>p</sub> kan på grund av osäkerheten i förångningsentropin vara nära 0 till och med ha ett litet negativt värde.

Säkert går reaktionen inte utan katalysator. Temperaturområden som bör undersökas äro de, där  $\alpha$ -,  $\beta$ - och  $\gamma$ -klorättika omvandlas till det ena eller andra slaget. Då hava vi inte att göra med den ovan beräknade jämvikten, som endast gäller i gasfasen, utan en annan reaktion, där fast klorättiksyra reagerar med gasen. För gasen ovanför den fasta eller flytande fasen kunna vi utan svårighet använda våra resultat blott vi känna kondensaternas ångtryck.

I en annan publikation skola vi yttermera beröra reaktionen. Helsingfors, den 5 april 1950.

#### Litteratur.

- 1) Ber. 39. 733.
- 2) Angw. Ch. 46. 780.
- 3) Ber. H. 340. 1871.
- 4) Vant Hoff. Studien zur chemischen Dynamik. 1896.
- 5) J. Chem. Soc. 91. 460.
- 6) Chem. Zbl. 1934. I. 176, II 899.
- 7) Z. phys. Chem. 96. 346. 1920.
- 8) Journ. Chem. Soc. 1934. I. 778.
- 9) Z. Phys. Chem. 84. 371. 1913.
- 10) Z. phys. Chem. 187. 285. 1940.
- 11) J. Chem. Soc. (London) 67. 664. 1895.
- 12) J. Phys. Chem. 32. 935. 1928.
- 13) Z. Physik. Chem. (A) 172. 1935.
- 14) Chem. Zbl. 1937 I 3127.
- 15) Ber. 38. 212. 1905.
- 16) J. Chem. Soc. 1941. 343—358.

## Kontinuerlig framställning av kvänoxid ur salpetersyra och svaveldioxid.

*Tor Smedslund.*

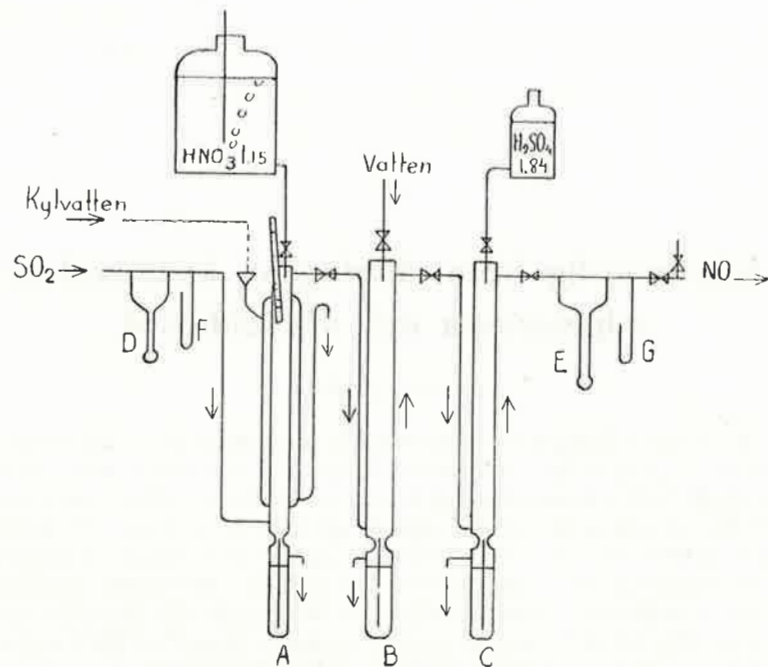
En mängd kemiska arbeten med ämnen som vid vanlig temperatur är gasformiga underlättas i hög grad, om gasen som sådan står till buds i komprimerad form i tryckflaskor, eller kan framställas ur någon annan gas som levereras i dylik form. Doseringen är lätt att sköta med tillhjälp av en nålventil och de mottryck som förekommer — åtminstone vid ordinära processer — vållar inga svårigheter. Som exempel på det sagda må klorväte anföras. En hel del synteser fordrar en jämn, reglerbar HCl-ström. Klorväte på tryckflaskor står inte att få, vilket däremot som känt är fallet med klor. Genom reaktion med exempelvis bensol i närvaro av aluminium som katalysator kan klor kontinuerligt överföras i klorväte, som underkastas eventuellt nödigbefunnen rening och erhålles i jämnt flöde.

Den ovanantydde principen visade sig ha tillämpningsmöjligheter också på framställning av kvänoxid — som inte står att få på tryckflaskor — genom att salpetersyra i en viss koncentration reduceras till NO av svaveldioxid. Reaktionen



är känd sedan gammalt. Försök visade att om SO<sub>2</sub> ur bomb inleddes i HNO<sub>3</sub> av sp.v. 1. 15 vid 50—60° också andra reaktioner, bl. a. skönjbar bildning av NO<sub>2</sub>, ägde rum, och att utbytet av NO uppgick till ca 70 % av det på HNO<sub>3</sub> beräknade, samt att gasen efter tvättning med vatten till minst 97 % bestod av NO. Vid reaktionen utvecklas en ansenlig värmemängd som gör kylning behövlig. Om svaveldioxiden inleddes i kall syra sker till en början ingenting, men reaktionen kommer dock småningom i gång.

För kontinuerlig framställning av NO i mängder upp till 60 l/t konstruerades på basen av ovanrelaterade erfarenheter följande apparatur.



A, B och C är glasrör med 2,5 cm  $\varnothing$ . Den övre delen är 50 cm hög och den nedre 20 cm. Övre delen av A och B är fylld med 6,5 mm:s sadelkroppar och C med pimstensstycken. Upptill är de slutna med inslipade lock som är försedda med ansatser för gastät anslutning av vätsketilloppen. A har dessutom hål för termometer och är yttermera försedd med en mantel för kylvatten som rinner uppifrån nedåt. Rörens nedre del utgör vätskelås, som hindrar gas att avgå den vägen. D och E är venturimetrar för ingående  $\text{SO}_2$  respektive utkommande NO, och F och G är tryckmätare. A, B och C är förenade med varandra medels kranförsedda, inslipade mellanstycken. — Förrådskärlet för salpetersyra har ca 5 l:s volym och är placerat så att vätskepelarens höjd är ungefär  $\frac{1}{2}$  m. För att utrinningshastigheten skall hållas möjligast konstant är förrådskärlet utformat som en Mariotte-flaska. Om mottrycket i gasbanan för NO, mätt vid G, starkt fluktuerar, kan detta motverkas genom att förena Mariotte-flaskans gasintag med rörsystemet ungefär vid G. Flaskan fylls visserligen då med NO i stället för med luft, men ett ökat mottryck motvägs av ökat tryck ovanför salpetersyran.

Vid apparatens första igångsättning fylldes vätskelåsen i A och B med vatten och pimstenen i C genomdränktes med konc.

svavelsyra, vars överskott fick utgöra spärrvätska. Systemet provades på täthet genom att sättas under tryck, som i positivt fall förblev oförändrat. Tvättvattnet i B sattes i gång. Därpå fylldes A:s vattenmantel med hett vatten och när fyllkropparna något uppvärmts, påsläpptes salpetersyra ur förrådskärlet med rätt god fart, som kunde bedömas dels på basen av droppfrekvensen och dels på grund av bubblandet i kärlet. När syran efter att ha befuktat sadelkropparna hunnit till  $\text{SO}_2$ -intaget, öppnades  $\text{SO}_2$ -strömmen, och reaktionen kom snart i gång. Förrän luften drivits ut blev A helt och hållet fyllt med bruna gaser som tvättades bort av vattnet i B. Efter en stund kunde emellertid en tydlig, brunfärgad och ganska skarpt avgränsad reaktionszon om ca 10 cm iakttagas i nedre delen av fyllkroppsskiktet, och NO utvecklades jämnt. Medels reglering av  $\text{SO}_2$ -strömmen inställdes NO på önskad hastighet. Kylvattnet avpassades så att temperaturen hos avloppsvattnet var omkr.  $50^\circ$  och  $\text{HNO}_3$ -tillförseln stryptes ända tills reaktionszonen visade tendens att flytta sig högre upp i röret, vilket var ett tecken på att  $\text{SO}_2$  och  $\text{HNO}_3$  icke stod i riktigt förhållande till varandra. Detta indikerades också av temperaturen i rörets övre ända. En större engångsdos salpetersyra återflyttade reaktionszonen till dess rätta plats. — Det visade sig att svavelsyra inte behövde rinna oavbrutet, utan att gasen fick tillfredsställande torr om några ml någon gång i timmen droppades ner på pimstenen. När NO-utvecklingen fått i gång och alla kranar inställts på riktigt sätt, fordrade apparaten mycket litet tillsyn. Salpetersyra kunde påfyllas vid behov utan avbrott i reaktionen.

Om den använda svaveldioxiden innehåller koldioxid, vilket har påvisats vara fallet åtminstone för ett fabrikat, och denna inte anses önskelig, kan självfallet ett rör för tvättning av kvävoxygen med lut ytterligare inbyggas.

Som exempel på apparatens användbarhet kan anföras att vid ett längre syntesförsök, där NO behövdes som katalysator, under 78 timmar i ett streck ur sammanlagt 46 l  $\text{HNO}_3$  (1,15) och 13 kg  $\text{SO}_2$  utvecklades 3,1 m<sup>3</sup> NO i ett utbyte av 63 % räknat på  $\text{HNO}_3$  och 95 % räknat på  $\text{SO}_2$ .

Centrallaboratoriu m Ab.

## Dimetylsulfoxid som lösningsmedel för svaveldioxid.

*Tor Smedslund.*

Dimetylsulfoxid  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , som lätt erhålles genom oxidation av dimetylsulfid ur det s.k. sulfaterpentinet's fördroppar, smp.  $18,4^\circ$ , kp  $190^\circ$ , har en remarkabel förmåga att lösa svaveldioxid. En vid  $20^\circ$  och atm. tryck mättad lösning innehåller 59,12 %  $\text{SO}_2$ , vilket innebär att 1 volym sulfoxid löser 590 volymer  $\text{SO}_2$ . Lösningen innehåller ungefär 770 g  $\text{SO}_2$  per l. Vid  $18^\circ$  erhålles en lösning med 60,13 %  $\text{SO}_2$ . Absorptionen sker under måttlig värmeutveckling men under avsevärd volymökning, närmare bestämt från 1 till 2,03 volymer. Lösningens sp.v. är 1,30, vilket med beaktande av sulfoxidens sp.v. 1,10, för den lösta svaveldioxiden ger en skenbar sp.v. om 1,49. Detta värde är 8 % högre än sp.v. hos flytande svaveldioxid vid  $20^\circ$  och pekar på en kontraktion i lösningen. Mol-förhållandet  $\text{SO}_2 : (\text{CH}_3)_2\text{SO}$  är 1,84 : 1 och indikerar sålunda icke några enkla stökiometrisk relationer.

Ovananförda värden hade erhållits genom mätning till viktskonstans. Vid högre temperatur kunde detta förfarande inte tillämpas på grund av stegrad flyktighet hos sulfoxiden. Lösighetsbestämningarna utfördes därför så att svaveldioxidhalten i den mättade sulfoxiden fastställdes genom titrering med 1/10 N-natriumhydroxid av en i ett stort överskott vatten invägd mängd lösning. Vid mätning var  $\text{SO}_2$ -halten vid  $100^\circ$  17,9 % och vid  $161^\circ$  3,2 %. Vid denna höga temperatur inträffade ett lindrigt, termiskt sönderfall hos sulfoxiden, märkbart genom att vätskan färgades brun och luktade formaldehyd. Någon påfallande reduktion av sulfoxiden till sulfid syntes dock ej äga rum att döma av att endast spår av  $\text{SO}_4^{--}$  kunde påvisas.

Ytterligare gjordes en serie försök med sulfoxid som innehöll 10 % vatten. Följande löslighetsvärden erhöles

T°	19	77	135	147
% $\text{SO}_2$	54,3	22,1	6,0	2,5

En mättad lösning av svaveldioxid i sulfoxid tålde  $-15^\circ$  utan att någon kristallisation inträdde. Vid nedkyllning av en lösning som innehöll 15 %  $\text{SO}_2$  till  $-5^\circ$  kristalliserade större delen av sulfoxiden ut, men gas avgick inte, givetvis beroende på att gasen hölls i lösning i vätskefasen, där lösligheten som följd av den sänkta temperaturen ytterligare hade ökat.

Det erbjöd ur många synpunkter intresse att reda ut sambandet vid olika temperaturer mellan svaveldioxidhalten i sulfoxidlösningen och  $\text{SO}_2$ -partialtrycket.

Vid  $20^\circ$ , där sulfoxidens ångtryck, 0,37 mm, inte behöver beaktas utfördes bestämningarna på följande sätt.

En rundkolv av jämnt 300 ml:s volym slöts med en gummi-propp, genom vilken gick ett glasrör med kran, och försågs med en upphängningsanordning för att möjliggöra vägning. Den evakuerades med vattenpump och tarerades som evakuerad. (Viktskonstans under tareringen betydde täthet.) Därpå insögs torr svaveldioxid i en mängd som till en början kunde approximativt beräknas genom att kolven sidokopplades till en ström av känd hastighet, men som exakt bestämdes genom vägning. Efter det luft insläppts så att kolven blivit nästan full tarerades den ånyo och en avpipetterad mängd sulfoxid insögs, vars vikt framgick ur viktsökningen. Genom rullning av kolven gjordes beröringsytan mellan vätska och gas möjligast stor. Kranen öppnades för ett ögonblick då och då, varvid luft sögs in, allt mindre och mindre ju längre försöket pågick. När kolvvikten inte mera förändrades efter avvägbragd förbindelse med yttre luften ansågs jämvikt ha uppnåtts. Ett prov av sulfoxiden överfördes med pipett i en tarerad flaska med vatten och vägdes, varpå  $\text{SO}_2$ -mängden bestämdes som tidigare. Härmed är alla data givna för beräkning av svaveldioxidens fördelning mellan luft och sulfoxid och följaktligen av  $\text{SO}_2$ -partialtrycket.

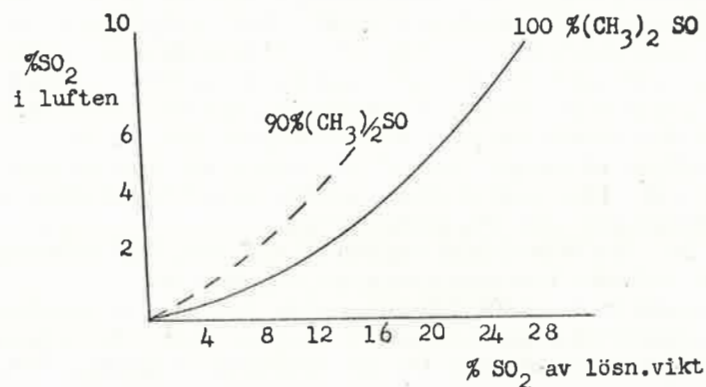
Exempel: 0,0595 g  $\text{SO}_2$  motsv. 22 ml och 1,0482 g  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  motsv. 1,0 ml insögs. Vid jämvikt innehöll sulfoxiden 4,9 %  $\text{SO}_2$  eller totaliter 0,0540 g. I luften fanns 0,0055 g motsv. 2,04 ml eller 0,68 % av (300-l =) 299 ml vilket ger ett partialtryck om 5,2 mm.

På detta sätt erhöles vid  $20^\circ$  följande relationer för ren sulfoxid

% $\text{SO}_2$ av lösn.	4,9	14,6	27,6
p = mm Hg	5,2	21	71
vol. % i luften	0,68	2,8	9,3

och för en blandning som innehåller 10 % vatten

% $\text{SO}_2$ i lösn.	5,2	12,1	16,1
p	11,2	31	46
vol. % $\text{SO}_2$ i luft	1,5	4,0	6,1



Sulfoxiden utövar sålunda en synnerligen starkt nedsättande verkan på svaveldioxidens ångtryck, vilket ju också var att förmoda på grund av den frapperande lösningsförmågan. Liksom i fråga om denna så verkar närvaro av vatten också i fråga om ångtrycket som funktion av SO<sub>2</sub>-halten i lösningsmedlet modifierande på egenskaperna hos den rena sulfoxiden.

I en SO<sub>2</sub>-sulfoxidlösning, som står i jämvikt med en SO<sub>2</sub>-luftblandning är koncentrationen av SO<sub>2</sub> i g per l lösning mycket större än koncentrationen i g per l gas. Vid 7 vol. % SO<sub>2</sub> i luft, vilket motsvarar 0,2 g/l innehåller en i jämvikt befintlig sulfoxidlösning 269 g/l (23 vikts %). Detta innebär att om det gäller att i en effektiv motströmsanordning avlägsna svaveldioxid ur luft skulle vid 7 vol. % SO<sub>2</sub> per m<sup>3</sup> luft fordras endast 0,62 l. sulfoxid.

För absorption av SO<sub>2</sub> ur rostgaser har bl.a. föreslagits vissa aromatiska aminoföreningar ss. dimetylanilin (C.A. 34 (1940), s. 3455) och xylidin. Några bestämningar av SO<sub>2</sub>-partialtrycket hos xylidin som innehöll svaveldioxid visade, att det låg något högre än hos sulfoxid med motsvarande halt av SO<sub>2</sub>. Detta ger intrycket att svaveldioxiden är »starkare bunden» vid dimetylsulfoxid än vid den svaga organiska basen.

Ett försök gjordes att med 90 %-ig sulfoxid i motström kontinuerligt absorbera svaveldioxid ur en 7 %-ig luftblandning. Vätskan rann genom ett kapillarrör in i övre ändan av en 1 ½ m lång glasspiral med 50 ml:s volym och i nedre ändan inleddes 100 ml/min gasblandning. Gasen kom sålunda att vara i spiralen ½ min. Vätsketillförseln stryptes småningom tills SO<sub>2</sub> började komma ut och ökades sedan något igen tills utkommande gas var SO<sub>2</sub>-fri. Vätskeåtgången var härvidlag 0,1 ml/min. Den nedrinnande sulfoxiden uppsamlades och befanns innehålla 16,6 % SO<sub>2</sub> i god överensstämmelse med de utförda ångtrycks-

bestämningarna. Försöket visade också att jämvikten i systemet svaveldioxid — luft — dimetylsulfoxid inställde sig ytterst fort.

Av det ovananförda framgår att dimetylsulfoxid uppvisar ett intressant och tämligen unikt förhållande till svaveldioxid. Emellertid är sulfoxiden rätt instabil, särskilt i närvaro av sura agens, och sönderfaller under uppkomst av bl.a. formaldehyd vid högre temperatur, såsom ovan nämndes i samband med lösningsförmågan för SO<sub>2</sub>. Men också vid vanlig temperatur inträder i en lösning av svaveldioxid i dimetylsulfoxid under en längre tids lagring — 4 månader — ett småningom fortskridande sönderfall, som lägger ett överkomligt hinder för sulfoxidens användning som absorbens för svaveldioxid i tekniskt syfte.

Centrallaboratorium Ab.

## Om isotopanrikning vid Löwenstein-Riedel-förfarandet och utbytesreaktioner.

Förelöpande meddelande.

T. E. Brehmer.

Väteperoxidlösningar av bestämd  $H_2O_2$  koncentration ha icke någon bestämd specifik vikt. Variationerna i specifik vikt kunna icke förklaras tillfredsställande på grund av i lösningarna förekommande främmande ämnen<sup>1\*)</sup>.

Det har vidare konstaterats att vattnet i den från katodrummet till anodrummet kommande elektrolyten har en högre specifik vikt än destillerat vatten. Anomalierna ha icke h.o.h. kunnat förklaras på grund av anrikningen av D i katodrummet.

Det destillerade restvattnet ur med Pt sönderdelat  $H_2O_2$  har högre spec.vikt än rent vatten vilket överensstämmer med H. Taylor och A. Goulds iakttagelser<sup>2</sup>, men det frigjorda syret som reducerats till vatten med kommersiellt väte har anormal spec.vikt. Undersökningen av molekylvikten, som funktion av elektrolytens ålder, av den i elektrolyten ingående svavelsyran har stött på svårigheter.

Anomalierna som framkommit ha vi icke kunnat förklara på annat sätt än att utbytesreaktioner  $RO^{16} \leftrightarrow RO^{18}$  ha skett i processerna i Riedel-Löwenstein förfarandet. Frågan om jämvikts-konstanterna för utbytesreaktionerna ha ännu icke angripits.

Tekniska Högskolans kemiska laboratorium.

Helsingfors, den 10 april 1950.

<sup>1</sup>. T. Brehmer, Suomen Kemistilehti 1941, 43.

<sup>2</sup>. J. Am. Chem. Soc. 56, 1623.

\*) Undersökningarna utfördes 1939—1940.



## TRE i gott samarbete...

Läkare, apotekare och kemister samarbeta oavslutligt hos Medica med att uppfinna och sammansätta nya inhemska mediciner och preparat — därför äro kvalitetsmedicin och MEDICA två begrepp, som höra samman.

Obs! Egna synteser.

or *Medica* AB

# Reichert polarisationsmikroskop

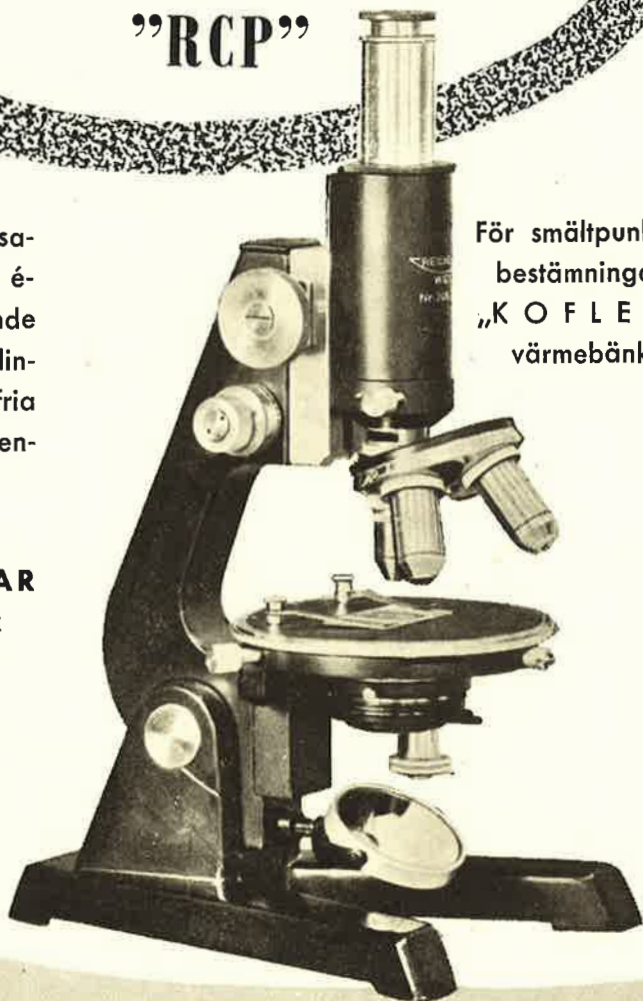
## ”RCP”

försett med polarisationsfilter, A b b é-kondensor, roterande bord med gradindelning, spänningsfria objektiv och kompensatorer.

**FÖRSTORINGAR**  
26 x ... 600 x



För smältpunktsbestämningar  
„K O F L E R“-  
värmebänk



FÅS PROMPT FRÅN LAGER

HUVUDREPRESENTANT

**HAVULINNA Oy**

OPTISKA AVDELNINGEN

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