

FINSKA SUOMEN  
KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN  
MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

REDAKTÖR — TOIMITTAJA

Harald Nyberg

INNEHÅLL — SISÄLTÖ

J. H. de Wilde: Reactions of Oils and Resins in Varnish Cooking	81
Kurt Buch: Bestämning av den biologiska produktionen i naturliga vattendrag med tillhjälp av $C_{14}$ ( <i>The Determination of the Biological Growth in Natural Waters with <math>C_{14}</math></i> )	95
Harald Nyberg: Napalmpommi ( <i>Napalm Bomb</i> )	98
Litteratur — Kirjallisuutta	101
Notiser — Utisia	101
Protokoll — Pöytäkirjoja	102
Terje Enkvist: Kombinationer av sulfat- och sulfitkok (referat)	103
Innehåll 1952 Sisältö	104



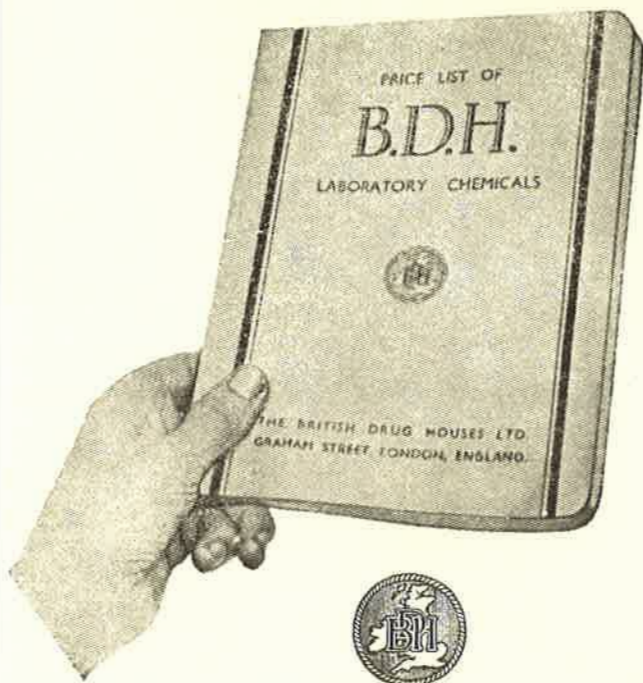
Ren smält  
laboratoriekvarts  
Innehåller över 99,8 SiO<sub>2</sub>.

The Thermal  
Syndicate Ltd.

Generalrepresentant:

**HAVULINNA Oy**

Laboratorieavdelningen, Helsingfors, Berggatan 16 A - Tel. 61 451 (växel).



**B. D. H.**  
kemikalier  
för laboratorieändamål

- organiska och oorganiska finkemikalier
- »AnalaR» reagenser
- mikroanalytiska reagenser
- organiska reagenser för analytiska ändamål
- reagenser för kliniska analyser
- aminosyror
- pH-indikatorer
- red-ox-indikatorer
- adsorptionsindikatorer
- mikroskopifärger och färgningsvätskor

På begäran sänder vi Er  
BDH-katalogen gratis.

**DROGCENTRAL AB**

Helsingfors - Berggatan 16 A  
Tel. 61 451 (växel)

**THE BRITISH DRUG HOUSES LTD.**

Poole - England

**FINSKA SUOMEN**  
**KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN**  
**MEDDELANDEN TIEDONANTOJA**

61 årg.

1952 N:o 3-4

61 vuosik.

Utgiven av — Julkaisija  
Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura

Styrelse — Hallitus

H. TÖTTERMAN — TERJE ENKVIST — Å. BERGSTRÖM — J. GRIPENBERG  
CH. GUSTAFSSON — R. HOLMSTRÖM — BERTIL NYBERGH

Sekreterare — Sihteeri

JACOBUS SUNDMAN, Parkgatan 11 B Puistokatu tel 39 595 puh

Kassör — Rahastonhoitaja

B. C. FOGELBERG: S. Hesperia-gatan 4 E. Hesperiankatu  
tel 40 139, 67 10 19 puh

Arkivarie — Arkistonhoitaja

NITA GRÖNVIK, S. Hesperia-gatan 4 E. Hesperiankatu tel 40 101, 44 73 99 puh

Redaktör — Toimittaja

HARALD NYBERG, Topeliusgatan 37 Topeliuksenkatu tel 61 768, 43 332 puh

**Reactions of Oils and Resins in Varnish  
Cooking\***

*J. H. de Wilde*

*N. V. Hercules Powder Company, The Hague*

Gentlemen,

It must be an irritating fact for all scientifically trained people that cooking a varnish is, even in these days of chemical progress, more an art than a science. This paper gives a summary of the work that has been done to investigate the reactions between the resinous component and the oil in varnish cooking, thus eliminating all other reaction possibilities such as the own polymerization (standolisation) of the oil as well as the reactions that may occur within the resin itself.

Two reaction possibilities are evident: reactions at the esterified carboxyl group of the fatty acid chains of the drying oil and reactions at the conjugated and non-conjugated double

\* A lecture delivered before Tekniska Föreningen i Finland, avdelning för kemi and Finska Kemistsamfundet at Helsingfors, Oct. 7th, 1952.

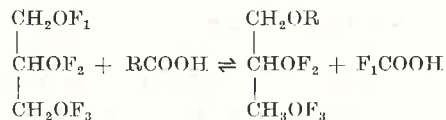
bonds of the oil molecules. The first type of reaction can be split into acid-interchange, alcohol-interchange and ester-interchange.

For reasons of simplicity both types of reactions first are dealt with separately.

A. Reactions at the ester group

These occur frequently and are quite desirable for the varnish maker since combinations of oil and resin may have improved properties over a physical blend of the two components. If the resin is only dissolved, properties of the oil and the resin may still be apparent, whilst combination of the two leads to a new structure which may be superior to either component. The fatty acid radiacle in natural esters (drying oils) can be replaced by rosin or other natural acids or by a variety of synthetic acids. The glycerol in the ester structure can be replaced by other polyhydric alcohols or by synthetic resins containing free hydroxyl groups.

1. *Acid-interchange* occurs when an acid type resin is heated with drying oils. Experiments made by Powers (1) showed that when equal amounts of rosin and linseed oil were heated together at 275° C, fatty acids were liberated. He found that after two hours at this temperature, 40 % of the rosin acid had been esterified. Assuming that the free energy of the rosin ester formation is the same as that of the fatty acid, equilibrium could be expected at 50 %. The retarding effect of rosin on the gelation of wood oil, you are familiar with, can be contributed to acid-interchange, causing a reduction on the extent of possible cross-linking by the univalent rosin acid.



(schematically)

2. *Alcohol-interchange* is used in the alcoholysis step in the preparation of alkyd resins and also in the manufacture of »synthetic» drying oils, where the drying properties of slow drying oils are improved by replacing the natural esterifying alcohol by an alcohol of higher functionality.
3. *Ester-interchange* is more difficult to prove and it had so far been impossible to measure the extent to which it occurs

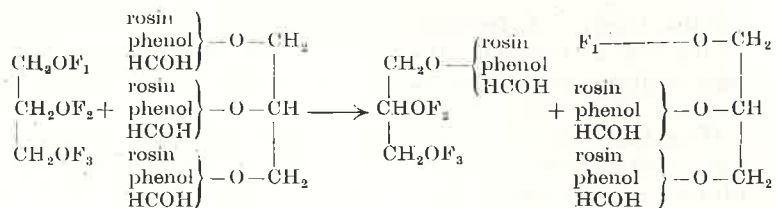
quantitatively. A reaction between ester type resins and drying oils is, however, indicated by the behaviour of very high melting phenol-modified rosin esters, when trying to disperse these into drying oils.

If heated with oil during a short time, solubility of certain high melting ester type resins may be obtained but the addition of mineral spirits causes precipitation. Such a resin, when merely dissolved in the oil at low temperatures, gives a quite suitable medium for glossy overprint varnishes. The same resin, when heated with the oil during a sufficient length of time, gives varnishes that can be thinned with mineral spirits (better solubility). Interesterification might well have reduced the size of the resin molecules by the introduction of fatty acid molecules in the place of the rosin-phenol-formaldehyd-agglomerate.

Further evidence of ester-interchange is given by more accurate investigation of the solubility of these types of resins when heated together with drying oils. This increase of solubility, unfortunately enough, is intercepted by changes in solvent power of the drying oil due to its polymerization during the heating period and, thus, cannot serve quantitative investigations.

Powers (1) found a correlation of the increase of solubility, or better dispersability of a given resin in oil with the temperature at which a blend of the preheated resin-oil mixture and a suitable paraffinic mineral oil became homogeneous. This temperature, called *Cloud Point*, decreases with the time during which the resin and the oil are heated together at 280° C. Especially with the higher melting phenol modified ester gums and at a relatively low ratio of oil to resin, the curve of the Cloud Point went through a minimum. The increase in Cloud Point was contributed by Powers to the decrease in solvency power of the drying oil for the resin, as it starts to polymerize.

For instance, unbodied linseed oil has a very simple structure and esterinterchange with a phenol modified rosin ester will result in a simplification of this resin, leading to its better dispersability and consequently to a better homogeneity. This is, according to Powers, correlated with a better miscibility with the mineral oil, showing up by a decrease in Cloud Point. The reaction mechanism is given below (schematically). Assuming an average molecular weight of linseed oil (triglyceride) of approx. 884 and of the phenol modified rosin ester of approx. 3 000, the interchange of a phenol-formaldehyd-rosin adduct with a fatty acid chain would lower the molecular weight of the resin with about 700, making it better dispersable:



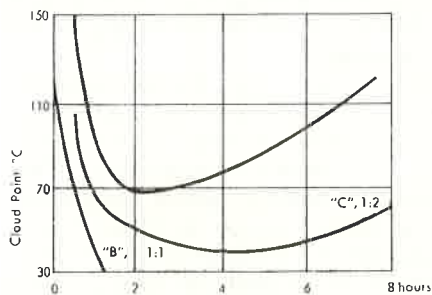
From this simple structural presentation it will be clear that the oil molecule that has taken part in this ester-interchange reaction, has increased in molecular weight. This might decrease its solvency power for the resin and moreover, when the other fatty acid chains still present start the «association reaction» normally occurring when drying oils are heated at elevated temperatures, the resin will become less soluble.

Parallel to the changes in Cloud Point are the curves of the viscosity chains. Here again, the *increase* of the viscosity curve should be due to the own polymerization of the oil and to the polymerization of the oil sigments present — through ester-interchange — in the resin molecule. The resin molecule is, through these oil sigments, also susceptible to an increase in molecular weight. This would explain why the viscosity of the higher melting phenol modified rosin ester «C» increases more rapidly than same of «B».

The following graphical presentation has been taken from the publication of Powers:

(All resins heated with alkali-refined linseed oil in 20 minutes to 280° C under a carbon dioxide atmosphere)

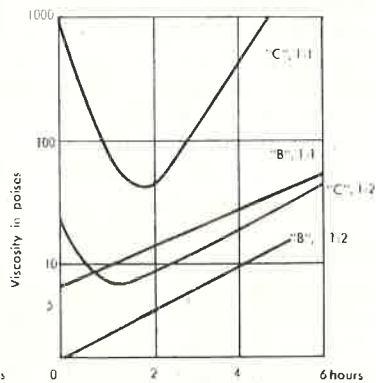
Softening point phenolic "B": 130° C  
Softening point phenolic "C": 175° C



Solubility resins at 280°C.

1:1 means equal part resin and oil.

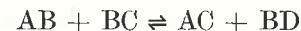
1:2 means one part resin heated with 2 parts oil.



Viscosity in linseed oil at 280°C.

Powers also proved that the influence certain varnish resins seem to have on the speed of bodying of linseed oil not necessarily is due to a resin/oil reaction, but especially with the non-reactive pure phenolic resins can be related to a higher initial viscosity of the oil/resin blend. In this case the curve of the Cloud Point also did not show a anomol behaviour, i.e. the Cloud Point increased steadily with the time at 280° C. The difference in the behaviour of phenol modified rosin esters under the same conditions therefore indicates a reaction. Ester-interchange seems to be the most logical reaction to propose.

Oil-reactive phenolic resins, of course, do react with drying oils but this subject will be dealt with later. Of practical interest to the varnish maker is that from the Cloud Point determinations it can be seen that high melting phenol-modified rosin esters are better dispersed when they are cooked in longer oil-length varnishes. There always will be a certain amount of resin that does not combine with the unbodied fatty acid chain. Assuming that the free energy of both esterification reactions is almost the same, equilibrium of the ester-interchange reaction can be calculated. If equal proportions oil and resin are used, equilibrium (not taking into account the changes caused by own polymerization of the oil) should be at 50 % of the resin «ester-interchanged». When the proportions are 4 parts oil to 1 part resin only 20 % of the resin should be unchanged at equilibrium.



The fact that a high melting phenol-modified rosin ester sometimes must be dispersed in part of the oil first is due to the fact that this dispersability again is counteracted by a) the own polymerization of the oil, b) the higher molecular weight the oil attains by ester-interchange. In practice further portions of oils are added as unbodied linseed oil and the varnish cooking procedure thus aims to achieve the best dispersability by using fresh unbodied oil during the whole cooking process.

Maleic modified rosin esters often appear to be less soluble than phenol modified resins of the same melting point, but the amount of ester groups present in maleic modified rosin esters promotes their dispersion in drying oils. In this case a high concentration of resin favours ester-interchange and high melting maleic resins thus should be dispersed in a relatively small quantity of oil first (especially when bodied oils are used at the start since the poorer solubility of these for the resin makes the dispersability more critical).

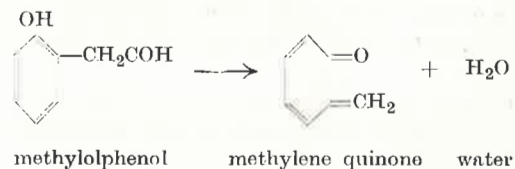
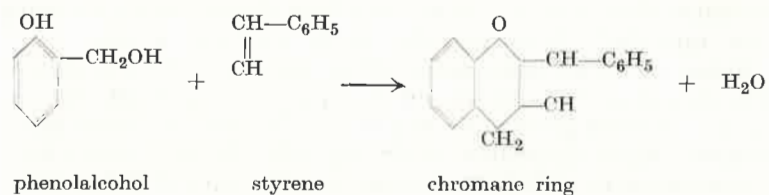
Slower bodying oils, such as soybean oil, show lower Cloud Points than linseed with the same resin; more readily polymerizing oils give higher Cloud Points. With wood oil, the own

polymerization often raises the Cloud Point more than the ester-interchange can lower it. The Cloud Point of a certain combination is lowered when litharge is added during the cook; lead soaps and some acid catalysts tend to promote the ester-interchange. Cloud Points also are lower when the test is done in an inert (CO<sub>2</sub>) atmosphere in which case the linseed oil has a lower speed of own polymerization.

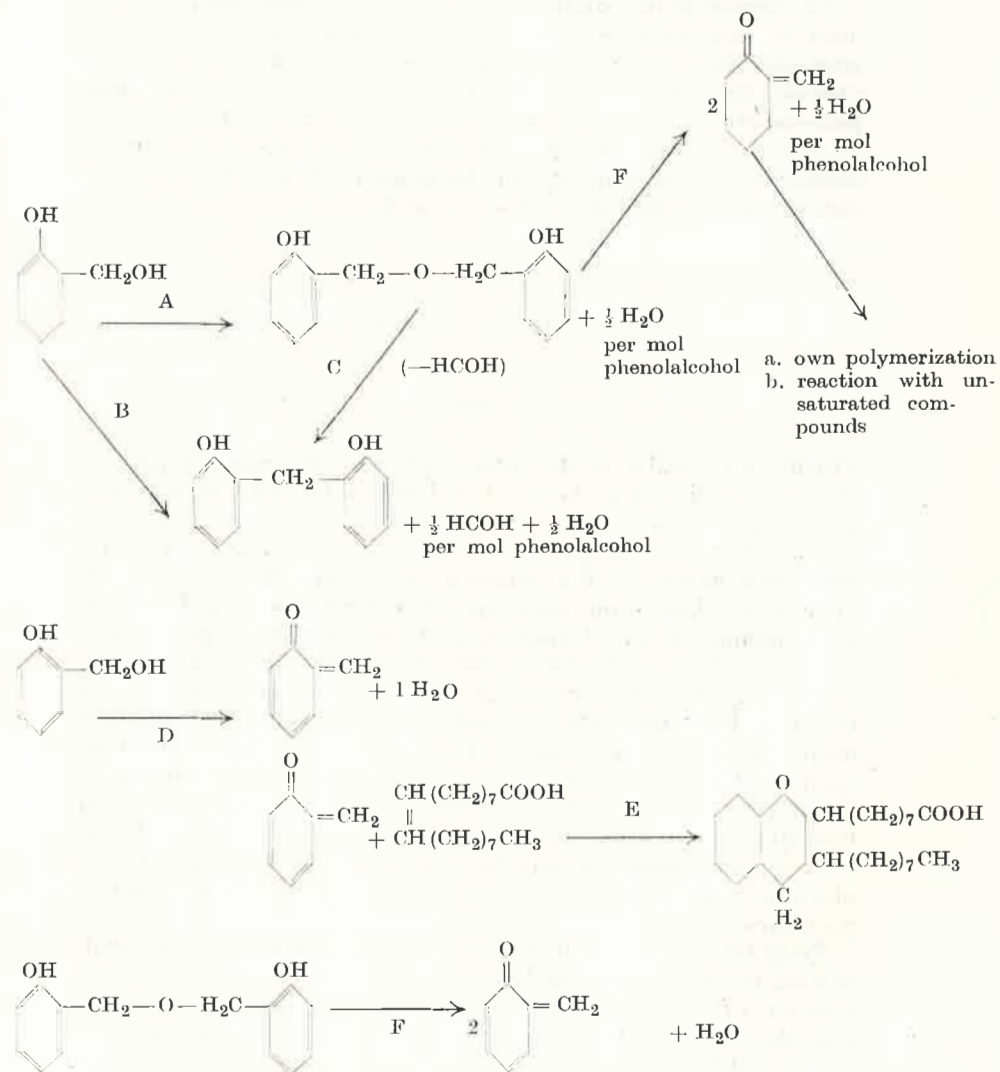
*B. Reactions at the double bond (conjugated and non-conjugated) of the oil molecule*

This reaction has been investigated with oil-reactive pure phenolic resins of various types and grades of reactivity. These «pure phenolic» resins can be classified in heat-advancing, or heat-hardenable phenolic resins and non-heat-advancing resins. The former often polymerize in themselves so rapidly that they are not suitable for cookings with oil. Choice of the suitable phenolderivatives determines the usefulness of the resin for specific purposes.

One of the first attempts to investigate the reaction has been made in 1935 by Hilditch and Smith (3) by heating together 2,6-dimethylol-para-cresol and the methylesters of palmitic, oleic, linolenic, linoleic and oleostearic acid. Turkington (4) in 1938 and Lilley (5) in 1940 observed the differences in the quantity of water and formaldehyd liberated when oil-reactive phenol-formaldehyd resins were heated alone, with mineral oil or with drying oils. Hultzsch (6) proved that unsaturated compounds such as styrene, maleic acid esters, abietic acids etc. react with phenol-alcohols to give a chromane structure in which reaction Singer (7) suggested quinone methide as an intermediate.

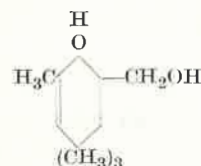


The same mechanism was proposed for the reaction of highly methylolated, alkaline catalyzed phenol-formaldehyd resins with the double bonds present in drying oil fatty acids and investigated by Charlton et al. (8). The amount of water and formaldehyd that is liberated during the reaction gives an indication of what is happening as can be seen from the following simplified structural presentation. A phenolalcohol, when heated alone or in the presence of an inert medium such as paraffin oil will condense according to reaction AC or B and liberate



$\frac{1}{2}$  mol  $H_2O$  and  $\frac{1}{2}$  mol  $HCOH$  per mol phenolalcohol. Since the same amounts have been found in the presence of unbodied linseed oil, the phenolalcohol in this case must also have undergone merely the etherification reaction. With wood oil, dehydrated castor oil and with linseed-stand oil where conjugated double bonds are present, a decrease in the amount of formaldehyd evolution was found (tests made at temperatures below  $180^\circ C$  by Charlton et al.). In this case the reaction proceeds as D and E or as B through F to E.

The above is too simplified in that the simple phenolalcohol used to demonstrate the type of reactions that might occur possesses two more reactive groups (ortho and para to the phenolhydroxyl) that will react. Investigators, therefore, used para-substituted phenols, using either o-cresols or p-substituted phenol dialcohols. A high methylol content should favour oil reactivity of the resin (9, 12). Sprengling (9) used the o-methyl derivative of p-tertiary butyl o-cresol



which is susceptible to the same reactions. The reaction product obtained by heating the methylol derivative with excess oleic acid could be separated by the use of a Duolite A-2 anion exchanger into three products. Two of these resulted from the self-condensation of the phenolalcohol, the third showed the ultraviolet absorption spectrum of a chromane ring (10) with no evidence of free OH-groups or reactive hydrogen atoms. The amount of chromane recovered indicated that 35-45 mol % of the methylol cresol had followed reactions similar to DE or FE. Although the work done with simplified »phenolic resins» does not fully explain the reactions involved when fully condensed pure phenolic resins are cooked together with wood oil in your varnish kettle, it certainly has been the first step towards a more scientific approach of varnish cooking. It can to a certain extent already be predicted whether a given pure phenolic resin will improve the exterior durability of wood oil varnishes or not.

From the above it will be clear that »oil-reactivity» is not only related to the resin as such, but is also quite dependent on the activity of the double bonds (conjugation) present in the oil and also on the solubility of the phenolic resin in the oil. The more reactive groups are present in the phenolic resin, the greater

its reactivity. This, however, will in general promote resinification of the resin in itself, decreasing its solubility in oil. Hence, phenolic resins with a carefully designed functionality should be used. Finally, elevated temperatures are needed to provide for the reaction energy of the reaction between resin and oil which can make the slogan »oil-reactivity» to a reality.

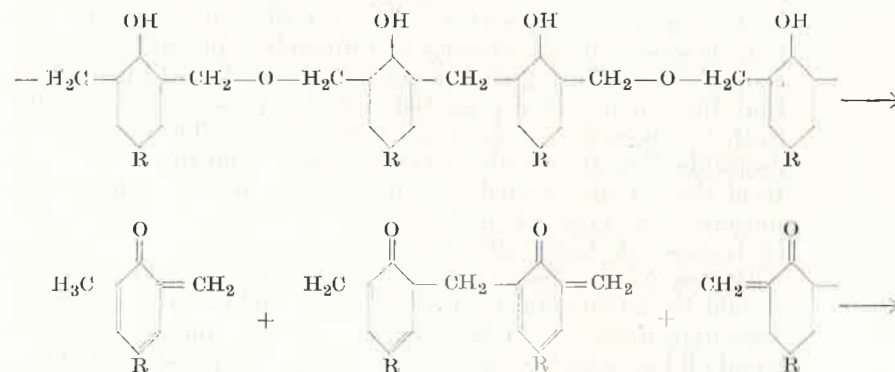
Part of the phenol resin always will react according to B and part of the methylene quinone will condensate further in itself. This portion will be larger when the reactivity of the oil medium is lower, i.e. pure phenolic resins that excell with wood oil may give dark coloured, slow drying, low viscosity varnishes when used with unbodied linseed oil.

»Softer» phenolic resins that are not yet fully condensed, show greater reactivity and may show a faster viscosity increase when cooked with wood oil than the harder, more fully condensed resins.

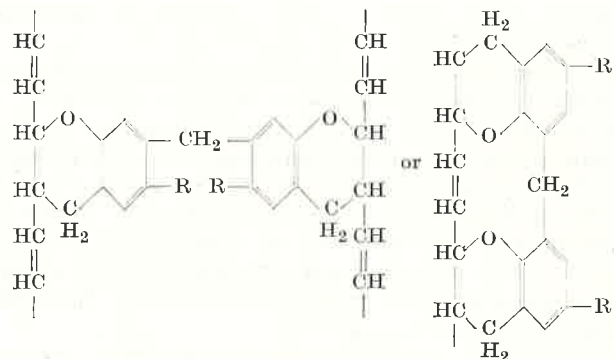
The study of the various »phenolic resins» is so extensive that for this subject reference is made to a few excellent reviews (13, 14, 15, 16).

Attempts have also been made to explain »oil-reactivity» of pure phenolic resins with the Flory-Stockmayer theory of functionality and gelation (17, 18, 19).

It should be reported that according to Hultzsch (16, page 165) in media where sufficient reactive double bonds are present, no complex phenol resin agglomerate is formed since the dimethylene ether bridges are broken down again. The reaction of a para-substituted phenol dialcohol, as suggested by Hultzsch, can be characterized as follows



→ (with oil) reaction E and



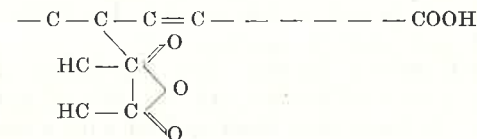
(interlinkage of oil molecules that partly may account for its viscosity increase)

Summarizing it can be said that «oil-reactivity» cannot only be found between pure phenolic resins and oil but comprises a more general reaction between phenolalcohols and unsaturated compounds. In any medium H<sub>2</sub>O will be liberated since the etherification and dehydration of phenolalcohols yields water. Further condensation of the phenolic compounds evolves HCOH which is not liberated when a reaction with unsaturated compounds takes place. Chromane ring structures then are formed.

### C. Combinations of both types of reactions

This paper would not be complete, if not a few words were devoted to the newer class of rosin-containing resins that are reactive with drying oils. As far as these do react with the conjugated double bonds of wood oil, often a saving in resin cost over previously used «pure phenolic» resins can be achieved by the varnish manufacturer. It is a well-known fact (11) that it is necessary in the absence of oil-reactive phenolic resins, to cook wood oil during such a period of time to get gasproofness that the amount of conjugated triene is reduced considerably. Still, the presence of as much triene as possible seems to be desirable (20) since only catalytic small quantities of oxygen from the air are needed to form peroxide groups, sufficient to initiate the type of polymerization reactions characteristic of trienes. A faster dry by polymerization can be obtained with less oxygen-bearing groups in the dried paint film that should be detrimental to its final water and exterior resistance. Less hydrolysis should be observed at paint films in which the wood oil has been treated in such a way as to conserve its triene bonds as much as possible. The favourable influence of rosin in resins used in interior varnishes should make these rosin-containing, oil-reactive wood oil resins valuable to the varnish maker.

Another type of reaction that presumably takes place at the double bond of drying oils is the addition of maleic anhydride. Its mechanism has been studied only during the past few years (21, 22) and seems to be such that the double bonds in the fatty acid chain, although they may shift to another place, will be maintained. Such maleated oils will show faster bodying, and higher viscosity is more easily reached than with the corresponding untreated oils. Their general behaviour would indicate that conjugated double bonds are formed. The increase in the number of carboxyl groups in the fatty acid molecule leads towards more complex structures if esterified with polybasic alcohols.



“A” *Rosin-based Maleic Resins*. Most of the modified maleic resins utilized to cook with oils into varnishes, are quite stable. Their softening point, acid number and other physical constants are determined by the resin manufacturer and are not subject to much alteration by the time the resins are ready to be shipped to the varnish maker.

They are quite adequate (as are the commonly used phenol modified rosin esters) for cookings with relatively fast bodying oils such as wood oil, linseed stand oil, D.C.O. but fail when used with slow bodying oils such as soybean oil, fish oil, tall oil.

To achieve varnishes with acceptable body and speed of dry with these oils, long cooking times are required with an inherent spoiling of the colour of the varnish.

In our own research work, we found that there exists a critical range of proportions of the modifying agent to rosin, using pentaerythritol as the esterifying alcohol, to give resins that can successfully be cooked with slow bodying oils, requiring only a relatively short cooking time. This proportion of the modifying agent is considerably above the range previously employed in the stable «old art» resins.

To tolerate these new and much higher proportions of modifying agent and yet give you soluble hard resins, it was discovered that two other factors were critical: acid number and hydroxyl value.

Being only partially esterified, these new resins contain a high residual oilreactivity due to the presence of free hydroxyl and carboxyl groups. These esterifiable groups effect ester-interchange reactions with the oils used in the varnish making process and, as a result of these reactions, mixed esters are formed.

The ultimate achievement is that completely compatible oil-resin systems result at low acid values.

Let us go on to see what utility this increment of new knowledge in an old art may have in practical commercial coatings. Underlying whatever else may be said, a resin of this new type is a challenging and intriguing product for the varnish man to explore. He can find new and unusual properties in abundance. By the same token, it may require somewhat more exploratory work to settle on the optimum formulation for the coating job at hand.

The objective in research on these types of resins has been to make use of unbodied soybean oils as varnish oils when they are favourably priced on the market; but resins of this type are not at all restricted to soybean oil.

Alkali-refined sardine and manhaden, safflower, nonbreak or alkali-refined linseed, fish oil, tall oil and G—H dehydrated castor oils have each been cooked with a resin of this type, and the varnishes prepared were each useful for given applications. With non-conjugated oils, we may conclude that a range is open to permit selection on a price basis. In more normale times, savings in cost of varnish nonvolatile may be substantial when inexpensive oils, hitherto unsatisfactory for varnish preparations, are used.

These varnishes — semi alkyd vehicles as they are called in U.S.A. — show better water and alkali resistance as well as exterior durability as could be expected from their oil-length alone. Surprisingly enough, dried films of these varnishes, even of those that stood Florida exposure for a longer time than e.g. modified phenolic resin linseed varnishes, show a low Kauri-Reduction value. The same has been reported by Turkington et al. who found that wood oil varnishes based on certain oil-reactive pure phenolic resins did not show any correlation of Kauri-Reduction value and exterior durability. With shorter oil-length varnishes, the Kauri-Reduction value decreased but the exterior durability increased. The exterior durability of alkyds too has been found to be in no correlation with their Kauri-Reduction value (Mattiello).

These new resins do not only extend the series of regular varnish resins, but they form a class in itself whereby their manufacturing is based on the newest theories that have been developed concerning the reactions between resin and oil in the varnish kettle.

Their success in the short time since their introduction to the trade is most gratifying.

Gentlemen, I thank you for your attention.

### Summary

This paper describes some of the reactions that in all probability do occur during varnish cooking between the resinous component and the oil. Two main reaction possibilities are discussed: the reactions that may take place at the carboxyl groups of the fatty acid chains and reactions at the double bonds present in the oil fatty acids.

There is evidence that ester type resins do react with the drying oil through ester-interchange. These resins hardly do react with the double bonds. Socalled «oil reactive resins» on the contrary do react with the (conjugated or non-conjugated) double bonds but probably not with the esterified carboxyl groups.

Shortly ago new types of synthetic resins have been developed that are able to react in both ways, thus leading to varnishes that may show improved mechanical properties in their dried films.

### Yhteenveto

Esitelmä käsittelee joitakin reaktioita, jotka todennäköisesti esiintyvät hartsikomponentin ja öljyn välillä lakan keitossa. Kahta tärkeintä reaktiomahdollisuutta on tutkittu, nimittäin sitä joka voi tapahtua rasvahappoketjujen karboksyyliryhmissä ja sitä, joka on mahdollinen öljyrasvahapoissa esiintyvissä kaksoissidoksissa. On ilmeistä, että esterityyppiset hartsit reagoivat kuivuvien öljyjen kanssa esterivaihdon kautta. Nämä hartsit tuskin reagoivat kaksoissidosten kanssa. Niinkutsutut «öljyaktiiviset hartsit» päinvastoin reagoivat (konjugoitujen ja konjugoimattomien) kaksoissidosten kanssa, muttei luultavasti esteröityjen karboksyyliryhmien kanssa. Hiljattain on kehitetty uuden tyyppisiä synteettisiä hartseja, jotka voivat reagoida molemmilla tavoilla, siten johtaen lakkoihin, jotka saattavat osoittaa parannettuja ominaisuuksia kuivuneessa lakkafilmissä.

### References

1. Powers, P. O.: Ind. Eng. Chem. 42, 146 (1950), Reactions of Resins with Drying Oils, Ind. Eng. Chem. 14, 387 (1942), The Cloud Point of Varnish Resins in Drying Oils.
2. Greth, A.: Kunststoffe 31, 345 (1941)
3. Hilditch, T. P. and Smith, C. J.: J. Soc. Chem. Ind. 54, 111 (1935), Condensation of 2,6 dimethylol-p-cresol with higher Fatty Acid Esters.
4. Turkington, V. H., Shuey, R. C. and Shechter, L.: Ind. Eng. Chem. 30, 984 (1938), Influence of Phenolic Resins on Linseed Oil Films.
5. Lilley, H. S.: «Varnish Making», Symposium 1940, Some Observations on «Oil-Reactive» Phenol Formaldehyd Resins.
6. Hultsch, K.: J. Prakt. Chemie 158, 275 (1941), Studien auf dem Gebiete der Phenolformaldehydharze.

7. *Singer, R. J. R.*: Kem. Maanedst. 23, 49 (1942), Kunststoffe 33, 233 (1943) Reaktion zwischen Ölreaktiven Alkyphenolharzen und trocknenden Öle.
8. *Charlton, W.* and *Perrins, L. E.*: J.O.C.C.A. 30, 185 (1947), On the Hardening of Phenol Alcohols and their Reaction with Drying Oil.
9. *Sprengling, G. R.*: J. Am Chem. Soc. 74, 2937 (1952), The Reaction of a p-substituted o-methylolphenol with Oleic Acid.
10. *Webb, T. J.* et al.: J. Org. Chem. 4, 389 (1939), Absorption Spectra of Tocopherols, Chromans, Coumarons and Related Compounds.
11. *Powers, P. O.*: Ing. Eng. Chem. 43, 1770 (1951), Rosin Modified Phenolic Resins.
12. *Runk, R. H.*: Ind. Eng. Chem. 42, 2111 (1950), Properties of Heat-reactive Oil-soluble Phenolic Resins.
13. *Hönel, H.*: J.O.C.C.A. 21, 247 (1938), Phenolic Varnish Resins, with special Reference to the Heat-hardening Types.
14. *Shuey, R. C.*: Ind. Eng. Chem. 32, 921 (1940), Influence of Resins on the Heat-bodying of Oils.
15. *Turkington, V. H.* and *Ivey Allen Jr.*: Ind. Eng. Chem. 33, 966 (1941), Oil-soluble Phenolic Resins. Influence of Substituents on Properties.
16. *Hultzsch, K.*: Chemie der Phenolharze, Springer Verlag 1950.
17. *Flory, P. J.*: J. Am. Chem. Soc. 64, 2205 (1942), Random Reorganization of Molecular Weight, Distribution in Linear Condensation Polymers.
18. *Lilley, H. S.* and *Osmond, D. W. J.*: Paint Technology 13, 217 (1948), The Application of the Statistical Theory of Crosslinking and Gelation to the Reaction between Phenol-Alcohols and certain Polymerized Drying Oils and related Matters.
19. *Rubin, W.*: J.O.C.C.A. 35, 418 (1952), The Kinetics of the Fatty Acid Esterification of Polyalcohols.
20. *Oswald, F. G.*: Official Digest (1950) page 667, Research on the Gasproofing of Tung Oil with Special Modified Phenolics.
21. *Kappelmeier, C. P. A.*: Peintures, Pigments, Vernis 27, 481 (1951), Huiles maléiques. Modifications d'huiles siccatives par des dérivés de l'acide maléique.
22. *Hundert, M. B.*: Am. Paint Journal 36, 78 (1952), Maleinization with Maleic Anhydride and Fumaric Acid.

## Bestämning av den biologiska produktionen i naturliga vattendrag med tillhjälp av $C_{14}$

(The Determination of the Biological Growth in Natural Waters with  $C_{14}$ )

Kurt Buch

Havsforskningsinstitutet. Helsingfors

På internationella Havsforskningskonsejens 50 års jubileumsmöte i Köpenhamn 29 sept.—5 okt. höll prof. *E. Steemann-Nielsen* ett med filmförevisning belyst föredrag om ett av honom utarbetat förfarande att i naturliga vattendrag bestämma produktionen av växtplankton med tillhjälp av radioaktiva kolisotopen  $C_{14}$ , vilket förfarande kunde påräkna intresse även bland kemister.

De kemiska faktorer, som bestämmer vattnets produktivitet, är som känt de i vattnet lösta mineraliska näringssalterna, och produktiviteten begränsas av de salter, som är närvarande i relativt minsta mängd i förhållande till de övriga (Liebig's minimumlag). Den analytiska bestämningen av dessa s.k. minimumämnen, till vilka främst hör fosfater och kväveföreningar, ger då ett medel i hand att uppskatta produktiviteten i synnerhet under sådana förhållanden som t.ex. under vårvintern är rådande i våra havsområden. De under vinterns produktionsstillstånd ackumulerade näringssalterna förbrukas då inom några veckor av den massupplösningskraft av kiselalger, vilken insätter så snart produktionsfaktorn ljus står till tillräcklig mängd. Kiselalgväxningen uppnår snart sitt maximum och försvinner efter fullföljd levnadscykel genom att antingen åter mineraliseras eller tjäna som näring för påföljande generationscykel djurplanktonet, som igen utgör näringsunderlag för det blivande fiskbeståndet o.s.v. Då sålunda växtplanktonet är den primära organiserade levande materie, som i första led alstrats ur organiskt material och omfattningen av dess produktion även visat sig vara bestämmande för omfattningen av alla efterkommande generationsföljder, har dess exakta bestämning blivit en första rangens uppgift för produktionsforskningen.

Den nämnda metoden att analysera fosfor resp. kväve i vattnet ges möjlighet till en förstahands uppskattning av det som skall spira upp. Men därifrån har det varit ett långt steg och mycket arbete till möjligheten att kvantitativt kunna bedöma den levande

planktonmängden, d.v.s. att finna relationsvärden mellan de fosfor- resp. kvävemängder, som upptagits samt totalmängden av alla andra grundämnen, som införlivas med planktonkroppen. Helst bör de angivas i vikt mängd per volymenhet vatten eller, såsom numera är brukligt, per kvadratmeter vattenyta. Till denna areal hänföres hela vattenpelaren därunder ända till assimilations-skiktets undre gräns, ungefär på 30—40 m djup i oceanvattnet och i våra ogenomskinligare vatten 15 å 20 m. För dessa syften har utförts massanalyser av planktonets sammansättning, blandat »standardplankton» med huvudsakligast ledformer. De har lett till att sammansättningen varierar inom rätt snäva gränser och man har erhållit användbara relationstal, för en växtmassa bestående främst av kiselalger t.ex. C : N : P = 100 : 16 : 1.67. Fosfor ingående i minsta mängd ger således den otillförlitligaste uppskattningen av totalmassan. Säkrast är bestämningen av det ur vattnet konsumerade kolet, d.v.s. den koldioxidmängd, som försvunnit ur vattnet vid växternas assimilationsverksamhet. Men bestämningen av vattnets totalkolsyrehalt är en besvärlig operation. Den ersättes nu med en pH-bestämning samt beräkning av kolsyrehalten med tillhjälp av ett tabellsystem som utarbetats på Havsforskningsinstitutet i Helsingfors. Tillförlitlig blir en sådan metod dock endast för långtidsobservationer, d.v.s. då under en längre tidsperiod t.ex. flere veckor massvegetationen av kiselalger har konsumerat så mycket koldioxid, att pH i vattnet under denna tid nedgått med ett tillräckligt stort exakt fixerbart belopp. Härutinnan har nu E. Steemann-Nielsen åstadkommit en väsentlig förbättring. Istället för att bestämma minskningen av kolsyrehalten i vattnet införde han bestämning av ökningen av kolkhalten i planktonmassan. Detta möjliggjordes genom isotopen  $C_{14}$ . Förfarandet är följande. Det upptagna vattenprovet av känd volym försättes med en bestämd liten mängd natriumkarbonatlösning, vars karbonatkol utgöres av  $C_{14}$ . Vattenprovets pH bestämmas och dess totala kolsyrehalt fastställs som ovan angivits.

Den av den kända  $C_{14}$ -mängden framkallade impulstättheten hos en Geiger-Müller räknare registreras. Nu utsättes vattenprovet för en tids, vanligen ca tre timmars belysning. Denna åstadkommes med en artificiell ljuskälla, men bör ske under samma förhållanden som äro rådande i vattnet in situ. Därför sänkes vid provtagningstillfället en belysningsmätare i vattnet och ljuskällan inställes på samma belysningsstyrka som belysningsmätaren i vattnet registrerar. Efter slutad belysning filtreras vattnet med sugpump genom ett kolloidiumfilter, som kvarhåller allt plankton: Den cirkelrunda kolloidiummembranen, där nu hela planktonmängden ligger utbredd, föres intill Geiger-Müller räknaren och ur jämförelsen mellan den funna impulstättheten med den tidigare i det ursprungliga vattenprovet framgår

huru mycket radioaktivt kol som under assimilationstiden upptagits under bildning av planktonmaterie. Då proportionen mellan radioaktivt och vanligt karbonatkol, som är känd i det ursprungliga vattenprovet uppenbarligen fortbestår i det genom assimilation bildade organiska materialet, känner vi alltså totalmängden bildat organiskt kol och därmed praktiskt även totalmassan organisk materie, som brukar beräknas som kolhydrat  $C_nH_{2n}O_n$ . Bestämningen tarvar en korrektion på grund av att växtplanktonet även andas, d.v.s. konsumerar syre och producerar kolsyra. Denna är dock vid dagsljus av ringa omfattning och har av Steemann-Nielsen uppskattats till ca 4 procent. Den kan dock vara underkastad starka variationer.

Steemann-Nielsens metod betecknar ett stort framsteg för produktionsforskningen och öppnar många nya möjligheter. En enstaka bestämning ger en ögonblicksbild av assimilationsintensiteten. Regelbundet under en längre tid upprepade bestämningar, helst på flere djup inom assimilationsskiktet ger möjlighet att fastställa totalproduktionen per arealenhet t.ex. under ett år (årsproduktionen). Då massbestämningar måhända blir för kostsamma kan man jämsides utföra parallellbestämningar enligt äldre förfaranden, vadan isotopmetoden alltså blir en kontrollmetod även för dessa.

Om vi för en tids planktonvegetation fått olika värden för produktionsmassan enligt å ena sidan isotopmetoden och å andra sidan t.ex. genom att bestämma fosfathalten i vattnet innan den konsumerats och därifrån med ovananförda relationstal mellan C, N och P beräkna produktionsmassan så kan denna differens även giva värdefulla upplysningar. Om nämligen allt fosfor konsumerats och bildat en första generations planktonmassa så borde de två metoderna ge samma resultat. Men nu är det tämligen säkert, att den allra första generationen snart tillintetgöres, den organiska materien mineraliseras och fosfor hamnar på nytt i vattnet och upptages av en ny generation kiselalger och så undan för undan. Regelbundet fortlöpande bestämningar med isotop  $C_{14}$  ger en bild av den verkliga produktionen under vegetationstiden. Fosfatbestämningar återger endast en enda generations massa. Skillnaden mellan produktionstalen tillåter alltså uppskattning av huru många generationer kiselalger under vegetationstiden i genomsnitt alstrats. Sådana och en hel del andra produktionsfrågor kan nu med större säkerhet utforskas.

#### Summary

The paper is a summary of a lecture given by Professor Dr. E. Steemann-Nielsen, Copenhagen. He has formed a method to determine the growth of plankton in sea-water by means of the radioactive isotope  $C_{14}$ .

## Napalmpommi

(*Napalm Bomb*)

*Harald Nyberg*

*Puolustuslaitoksen kemiallinen laboratorio, Helsinki*

Jo muinaisuudessa tulella tuhoaminen sodassa oli tunnettua ja käytettiin sitä tehokkaasti varsinkin asutusten hävittämisessä, mutta myös varsinaisessa taistelutoiminnassa. Erikoisen merkityksen sodankäyntivälineenä sai polttotoiminta lentoaseen kehityksessä soveliaaksi pommituksia varten, jolloin suurin pommikuorman voitiin levittää polttovälineitä laajoillekin alueille samanaikaisesti.

Toisen maailmansodan alussa käytettiin pääasiassa pieniä termiitti- ja fosforipommeja, jotka massakäyttöisesti aiheuttivat lukuisia palonalkuja, jotka kohteen palonherkkyyden mukaan aikaansaativat tulipaloja. Myöhemmin lisättiin pommien tehokkuutta sekä suuruuteen että laatuun nähden siten, että termiitin ja fosforin, siis aloitepanoksen, lisäksi niissä käytettiin paloa ylläpitäviä aineita kuten magneesiumia, pikeä ja öljyä. Sodan lopussa käytettiin jopa 1 000 kg:n painoisia sitkostettuja (hyytelömäisiä) öljyjä sisältäviä pommeja.

YK-joukkojen tärkeänä aseena on nyt napalmpommi. Palopommitusta käytetään Koreassa lentävän liekinheitin tapaan rintamaolosuhteissa. Reaktiokoneilla on matalapommituksella pudotettu sitkostettua bensiiniä sisältäviä palopommeja, ja vaikutuksesta mainitaan esimerkiksi, että 1 000 kg:n pommi maahan pudotessaan levittää ympärilleen n.  $20 \times 80 \text{ m}^2$  laajuisen tulimeren, joka tuhoaa kaiken elollisen ja sytyttää sytytysaran materiaalin palamaan. Käyttökohteista mainitaan erikoisesti panssarivaunut ja marssirivistöt.

Toisen maailmansodan aikana käytettyjen öljypommien koko vaihteli tavallisesti 200—600 kg:n välillä. Niissä oli täytteenä erilaisia palavia nesteitä kuten naftaa, petroolia ja bensiiniä. Napalmneste on tavallista bensiiniä, johon on lisätty valkoista jauhetta, *napalmia*, joka on *nafteenihapon* ja *palmiitiinihapon* alumiinisuoloa. Jauhetta sekoitetaan bensiiniin noin 5 g litraa kohti. Bensiini muuttuu tällöin hyytelömäiseksi ja tahmeaksi.

Itse pommi on ohutseinäinen peltieriö, joka täytetään napalmmassalla ja varustetaan räjäyttimellä, joka pommin osuessa maahan levittää massan palavina läiskäleinä verrattain

suurelle alalle. Räjäyttimenä voidaan käyttää pientä fosforipalopommeja tai jotakin yksinkertaista pyroteknillistä seosta. Hajoitusalueen suuruus ja syntyneiden palopisteiden tiheys on riippuvainen räjähdysainepanoksen suuruudesta verrattuna napalmmäärään.

Pommin hajotessa syntyy voimakas savu- ja tuli-ilmiö, mikä melkein heti saa sienen muodon. Tämä johtuu kuten atomipommiräjähdyksissäkin siitä, että kuumat kaasut nopeasti nousevat ylös. Niin pian kun tulimeri on hävinnyt, on napalmassaa maassa tai tarttuneena erilaisiin esineisiin ja palaa noin puolen metrin korkuisilla liekillä muutaman minuutin ajan.

Vaikka napalmpommin vaikutus on kiistämätön, on sen kauhumaalaus taistelukuvaüksissa kuitenkin liioiteltu. Pommin teholle, kuumuudelle ja hapenkulutukselle annetaan usein aivan satumaisia arvoja.

On esimerkiksi väitetty, että 50 metrin päässä pomminosumasta olevan hyökkäysvaunun miehistö kuolisi hapenpuutasta vuoksi, koska pommi kuluttaisi kaiken hapen. Todellisuudessa 1 kg napalmia kuluttaa täydellisesti palaessaan noin  $2 \frac{1}{2}$  kg happea eli noin  $10 \text{ m}^3$  ilmaa. Tällä määrällä, joka sinänsä jo on pieni, on kuitenkin vain teoreettinen merkitys, sillä kuumat palamiskaasut syöksyvät nopeasti ylös ja uutta ilmaa imeytyy sivuilta tilalle myrskyn tavoin. Palamiseen tarvittava happi otetaan siis palopaikkaa huomattavasti isommalta alalta. Happivajausta ei siis voi syntyä muuta kuin aivan hetkeksi ja tästä ei voi aiheutua mitään tukehtumisvaaraa. On sen vuoksi todennäköistä, että sellaiset henkilöt, jotka on tavattu kuolleina palopaikalta ilman ulkonaisia vammoja, ovat kuolleet siitä, että ovat hengittäneet kuumaa ilmaa. Tämä näet aiheuttaa sisäänhengitettynä vaikeita keuhkovammoja.

Huhut, että napalmpommi voisi sulattaa esimerkiksi panssarivaunuja, ovat yhtä perättömiä. Lämpötilaa on vaikea laskea, mutta palamiskeskuksesta se ei voi nousta yli  $2\,000^\circ \text{C}$ . Vapautuva lämpöenergia sen sijaan on helppo laskea. 400 kg napalmia kehittää tosin palaessaan saman verran lämpöä kuin, mikä tarvitaan keskikokoisen panssarivaunun sulattamiseen edellyttäen kuitenkin, että koko kaloriamäärä jossain uunissa ilman häviöitä kohdistettaisiin vaunuun. Tämä on mahdotonta silloin, kun napalmi levitetään melko suurelle alueelle, jossa se palaa vapaasti säteillen.

Viimeksi kuluneen sodan alussa liitettiin suurvaltojen räjähdyspommituksiin vain pieni määrä palopommeja, joskus noin 30 %. Mutta kun havaittiin, että räjähdyspommituksilla tuhotut teollisuuslaitokset jo muutaman kuukauden kuluttua taas olivat toiminnassa, mutta tulella tuhotut jätettiin yleensä kunnostamatta, koska se ei kannattanut, lisättiin palopommien osuutta ja jo vuonna 1942 suoritettiin pommituksia, joissa usein oli

70—80 % palopommeja. Vuonna 1944 suoritettussa Harkow'in pommituksessa käytettiin pelkästään palopommeja. Nykyaikaisessa taistelutoiminnassa on tuli saanut yhä kasvavan merkityksen ja polttotoiminnassa on napalmpommeilla keskeinen merkitys.

### Summary

This paper tells shortly about the new fire bombs, their structure, and effects.

### Kirjallisuutta

1. Georg J. B. Fisher: *Incendiary Warfare*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York 1946.
2. The Lord Tedder: *Air Power in War*, Hodder and Stoughton, London.
3. *Napalmbomben*, Pansar Teknik Underhåll Motor **21** 13 (1952).
4. US Chem Corps: *Chemical Warfare Service in II Worldwar* (1948).
5. Luis F. Fieser, George C. Harris, E. B. Hershberg, Morley Morgana, Frederick C. Novello ja Stearns T. Putnam: *Napalm*, Ind. Eng. Chem. **38**, 768 (1946).
6. C. M. Cawley, J. H. G. Carlile, J. G. King ja F. E. T. Kingman: *Aluminium Stearate Gels For Use as Flame-Thrower Fuels*, J. Inst. Petroleum **33**, 721 (1947).
7. F. H. Garner: *Petroleum in Wartime*, J. Inst. Petroleum **32**, 256 (1946).
8. Sir Donald Banks: *Flame over Britain*, Sampson Low, Marston & Co., Ltd, London.
9. C. Karlberg: *Napalmbomben — ett modernt brandstridsmedel*, Kontakt med krigsmakten **6**, 370, (1950).
10. George F. Ummacht: *Flamethrower Tanks in the Pacific Ocean Areas*, Military Review **25**, 44 (1946).
11. Henry Sorensen: *Flame Warfare*, Canadian Army Journal, August—September 1948 ja October—November 1949 (Ref. Military Review **29**, 85 (1949)).
12. Harald Schibbye: *Brännbara oljor som stridsmedel*, Ny Militär Tidsskrift **22**, 200 (1949).
13. Ferro Chemical Corp., *How the New Napalm Process Works*, Chem. Eng. **58**, Nov. 162 (1951).
14. *The United States Strategic Bombing Survey* (1945).
15. G. M. Barnes, *Weapons of World War II*, D. van Nostrand, Inc. New York 1947.

## Litteratur

*Lærebok i organisk kjemi* av Endre Berner. Tredje utökade upplagan. H. Aschehough & Co (W. Nygaard), Oslo 1952. 388 sidor.

Denna liksom de tidigare upplagorna är en grundkurs i organisk kemi på högskolestadium. Huvudvikten har lagts på den systematiska behandlingen av strukturläran och den allmänna reaktionsmekanismen. Det nya för denna upplaga är att moderna synpunkter som bygger på elektronteori, medtagits. Boken innehåller en del nya avsnitt, bl.a. om alifatisk och aromatisk substitution, alkenernas additionsförmåga och om reaktionsmekanismen, där framställningen baseras på elektron-teori.

Redan det faktum, att tredje upplagan utkommer endast 10 år efter den första, talar för att boken verkligen har en mission att fylla. Det grafiska utförandet är inbjudande.

Harald Nyberg

Det **åttonde nordiska kemistmötet** hålles i Oslo den 14—17 juni 1953 och kommer att arrangeras enligt samma principer som tidigare. Kongressarbetet fördelas på fem sektioner, nämligen 1. fysikalisk kemi, 2. oorganisk kemi, 3. organisk kemi, 4. bio-, livsmedels- och agrikulturkemi och 5. teknisk kemi.

Mötesledningen har distribuerat cirkulär n:o 1, som bl.a. innehåller uppgifter om inkvarteringen. För att arrangörerna redan nu skall kunna överblicka anslutningens omfång uppmanas alla, som har för avsikt att delta i mötet, att omedelbart sända en preliminär anmälan till Finska Kemistsamfundets sekreterare, tekn.dr Jacobus Sundman, c/o Oy Medica Ab, Industrigatan 25, Helsingfors. Slutgiltig anmälan kan göras intill den 15 maj. Anmälan om sektionsföredrag sändes före den 1 mars till Norsk Kjemisk Selskap, Blindern.

Intresset för dessa internordiska sammankomster, som efter kriget hållits i Lund 1947 och Helsingfors 1950, har alltid varit livligt. För att något lätta på den arbetsbörda, som tungt vilar på arrangörernas skuldror, anmodas alla deltagare att snabbt och koncist lämna de uppgifter som begäres.

*Acta Chemica Scandinavica's* redaktionskommitté för Finland har beslutat att första numret av tidskriften för år 1953 ut-sändes till samtliga prenumeranter mot postförskott.

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte den 13 febr. 1952 kl. 19.00 i de Vetenskapliga Samfundens hus i Helsingfors. Förhandlingarna leddes av ordföranden dr Harald Tötterman med undertecknad Sundman vid protokollet. Närvarande var 24 medlemmar.

- § 1. Ordföranden ägnade några minnesord åt de av Samfundets medlemmar som avlidit under 1951.
- § 2. Sekreteraren uppläste styrelsens berättelse för 1951, som godkändes.
- § 3. Skattmästaren mag. Fogelberg föredrog bokslutet för 1951.
- § 4. Sekreteraren uppläste revisorernas berättelse.
- § 5. Samfundet beslöt att bevilja styrelsen och skattmästaren tacksam ansvarsfrihet för verksamhetsåret 1951.
- § 6. Samfundet utsåg till sina representanter i Centralrådet för Finlands kemister professorerna Wahl och Palmén, samt som sin revisor dr W. Forsman.
- § 7. Samfundet beslöt att för denna gång höja priset ur bergsrådet Alfhans fond till 5.000.—.
- § 8. Ordföranden meddelade att styrelsen beslutat tilldela dr Tor Smedslund priset ur bergsrådet Alfhans fond för hans artikel om »Dimetylsulfoxid som lösningsmedel för svaveldioxid».
- § 9. Professor Per Ekwall höll ett föredrag över »Yt- och kolloidkemiska undersökningar vid Åbo Akademis Institut för fysikalisk kemi». Ordföranden framförde Samfundets tack till föredragshållaren.

*Jacobus Sundman*

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte den 12 mars 1952 kl. 19.00 i Vetenskapliga Samfundens hus i Helsingfors. Förhandlingarna leddes av ordföranden dr H. Tötterman med undertecknad Sundman vid protokollet. Närvarande var 18 medlemmar.

- § 1. Sekreteraren meddelade att Sir Robert Robinson, som inbjudits av Centralrådets för Finlands Kemister, den 18 mars kommer att hålla ett föredrag över ämnet »Structural relations of natural products».
- § 2. Med enhälligt förord av styrelsen invaldes som medlemmar: Fil.kand. Ulla Lindgren, föreslagen av professor T. Enkvist och professor K. Buch, Fil.kand. Tor B. V. Lindfors, föreslagen av professorerna Enkvist och Buch, Fil.mag. Rabbe Laurén, föreslagen av mag. T. Bröderman och sekreteraren.
- § 3. Mag. T. E. Brehmer höll ett föredrag med titeln »Exposé över de galvaniska metoderna». Med anledning av föredraget yttrade sig flere av samfundets medlemmar. Ordföranden tackade härefter föredragshållaren.

*Jacobus Sundman*

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte fredagen den 25 april 1952 å Tekniska Föreningens lokal i Helsingfors. Förhandlingarna leddes av ordf. dr H. Tötterman, protokollet fördes av undertecknad. Närvarande var ca 50 medlemmar.

- § 1. Till samfundets representant i Centralrådet för Finlands Kemister efter professor J. Palmén valdes professor T. Enkvist.
- § 2. Ordföranden hälsade samfundets gäst docent E. Adler från Svenska Träforskningsinstitutet välkommen.

§ 3. Docent Adler höll ett föredrag »Om ligninets struktur». Föredraget åtföljdes av en livlig diskussion. Ordf. dr Tötterman tackade därefter dr Adler för föredraget.

*Jacobus Sundman*

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte den 28 oktober 1952 kl. 19.00 i Vetenskapliga Samfundens hus i Helsingfors. Förhandlingarna leddes av ordföranden dr H. Tötterman protokollet fördes av undertecknad. Närvarande var 26 medlemmar.

§ 1. Såsom nya medlemmar invaldes med styrelsens enhälliga förord följande kemister: fil.kand. L. Magnus Alftan, fil.kand. B. Bjarne Alm, fil.kand. Lars Andersén, fil.kand., fru Harriet Björnström, fil.kand. Per Falck, fil.kand. frk Eva Finell, fil.kand. Jarl Runeberg, fil.kand. Carita Chydenius och Dipl.ing. Göran Wickström.

§ 2. Professor *Terje Enkvist* höll ett föredrag om »Kombinationer av sulfat- och sulfitkok» och nämnde bl.a. att den systematiska kemiska forskningen angående cellulosa koket är under stark utveckling, nya förslag framkommer ständigt och stora överraskningar och förändringar på cellulosaindustrins område är ingalunda uteslutna. Man har särskilt intresserat sig för frågan om huru man skall kunna utnyttja den organiska och i viss mån också den oorganiska substansen i sulfitavluten, som vid cellulosaafabriker alla ännu till största delen får rinna ut i vattendragen och går förlorad. Partiella lösningar av problemet har uppnåtts genom fabrikationen av sulfitsprit i de nordiska länderna och av vanillin (smaks substansen i vanilj) och emulgatorer i U.S.A. Total indunstning och förbränning av sulfitavlut har utexperimenterats och tillämpats främst i Sverige, men håller på att vinna insteg också i U.S.A. Man har gjort flere försök att utnyttja sulfatcellulosaindustrins indunstningsmetoder för sulfitavluten. Sålunda utvinner man i Cornwall i Kanada först vanillin ur sulfitavluten och indunstar och förbränner sedan återstoden tillsammans med sulfatsvartlut i sulfatfabriken. Ett nytt uppslag har framkommit genom den i Sverige utexperimenterade s.k. sulfatprocessen. Där utfaller den sulfitavlutens kalk med sodalösning från sulfatfabriken och använder den erhållna s.k. brunluten efter kausticering för sulfatkok. Svartluten indunstas och förbrännes sedan på vanligt sätt och då kommer man att utan större extra kostnad utvinna både värmevärdet och svavelhalten i sulfitavluten. Man kan eventuellt utnyttja vinsten i värme-energi också för förädling av ligninet i svartluten till nyttiga kemiska produkter såsom garvämnen, lösningsmedel, natriumacetat och tillsatser till kautschuk. Principen har tillämpats även på avlutar från halvkemiska natriumsulfitkok. Föredragshållaren redogjorde vidare för en kombination av sulfat- och sulfitkok av annat slag, nämligen sulfitkok på isolerat sulfatlignin, som undersökts av honom och hans medarbetare i Stockholm och Helsingfors. Denna reaktion går till skillnad från vanliga sulfitkok bäst i alkalisk lösning och leder till egenartade lignosulfonsyror med ovanligt hög halt av fenolhydroxyl, vilket bör göra dem lämpligare som garvämnen än andra lignosulfonsyror.

Det förefaller möjligt att fördelarna av kombinationer av sulfat- och sulfitcellulosa kokning både när det gäller värmeekonomin och förädlingen av ligninet kan komma att bli så stora, att man medvetet kommer att sträva till att förlägga sulfat- och sulfitcellulosa fabriker på samma ort.

Med anledning av föredraget yttrade sig dr Nybergh och Gripenberg. Ordföranden tackade härefter föredragshållaren.

3. Prof. *Kurt Buch* höll ett referat över »Produktionen i naturliga vatten drag bestämt med C<sub>14</sub>». Med anledning av referatet utspann sig en diskussion mellan professorerna Enkvist och Buch.

Ordföranden tackade härefter prof. Buch för referatet.

*Jacobus Sundman*

## Innehåll 1952 Sisältö

Kurt Buch: Bestämning av den biologiska produktionen i naturliga vattendrag med tillhjälp av $C_{14}$ ( <i>The Determination of the Biological Growth in Natural Waters with <math>C_{14}</math></i> ) . . . . .	95
Per Ekwall: Om carcinogena substanser och kemisk carcinogenes ( <i>On Carcinogenic Agents and Chemical Carcinogenesis</i> ) . . . . .	6
Terje Enkvist: Kombinationer av sulfat- och sulfitkok (referat) . . . . .	103
Jarl Gripenberg: John Palmén in memoriam . . . . .	1
H. Homén: Muutamien aineiden muodostumislämmöt, muodostumistyöt ja moolientropia ( <i>Free Energies of Formation, Heats of Formation, and Molar Entropies of some Chemical Substances</i> ) . . . . .	41
Yrjö Kauko: Ehdotus affiniteetin esitystavaksi korkeakoulujen peruskemian opetuksessa ( <i>A Suggestion for the Presenting of Affinity in the Instruction in Propaedeutic Chemistry at Universities</i> ) . . . . .	30
Harald Nyberg: Napalmpommi ( <i>Napalm Bomb</i> ) . . . . .	98
Lars Sjöblom: Vattenlösningar av steroidhormoner (referat) . . . . .	77
J. H. de Wilde: Reactions of Oils and Resins in Varnish Cooking . . . . .	81



WILD's mikroskop äro schweiziska precisionsinstrument. Utrustas för genomfallande eller påfallande ljus, faskontrast och dunkelfelt samt mikrofotografi, antingen med vanliga achromatobjektiv eller med högklassiga Fluotarer.

**WILD**  
HEERBRUGG

Generalagent **WILD** HEERBRUGG i Finland

# A. ILMONEN Ab

Kalevagatan 3 — Helsingfors — Telefon 29349

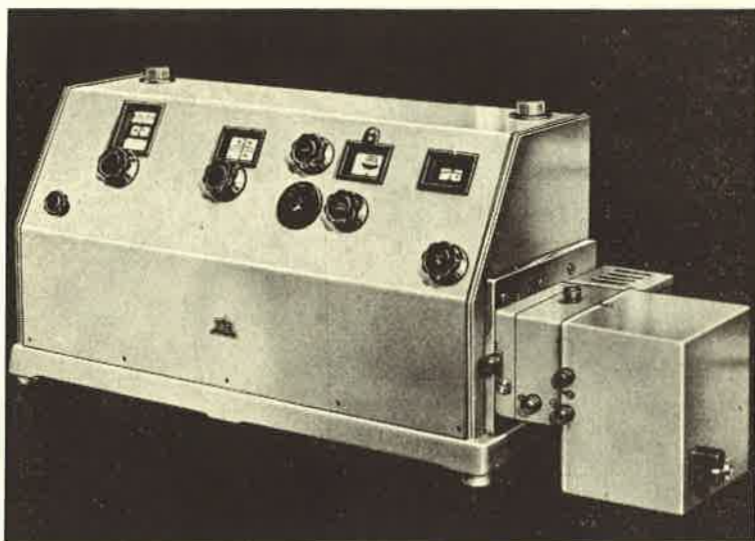
VETENSKAPLIGA OCH OPTISKA INSTRUMENT  
MÄTINSTRUMENT · FOTOKOPIERINGSAPPARATER

U N I C A M



CAMBRIDGE

## Spektrofotometrar



SP 500

3 olika typer, var och en i sin klass av högsta kvalitet.

**SP 350:** Mätområde 4.000—7.000 Å. Spektral bandbredd 350 Å.

**SP 600:** Mätområde 3.600—10.000 Å. Spektral bandbredd mindre än 100 Å.

**SP 500:** Mätområde 2.000—10.000 Å. Spektral bandbredd 10 Å och mindre, kan förses med tillsats för reflektionsmätning.

*Ensamförsäljare i Finland:*



**G. W. B E R G & C o**

Helsingfors · Fabiansg. 14 · Tel. 11 541 Växel