



## B. D. H.

Reagenser och indikatorer  
Koncentrerade mätlösningar  
Preparater för mikroskopiska under-  
sökningar  
„AnalaR”-kemikalier  
Organiska och oorganiska kemikalier

Redan i mer än fyra årtionden...

har B.D.H.-märket för kemister i alla världsdelar varit en symbol för ypperlig kvalitet och god service. Den effektiva distributionen, det mångsidiga urvalet kemikalier i standardförpackningar, den noggranna analytiska produktionskontrollen, publiceringen av informationslitteratur, den tekniska sakkunskap varmed kundtjänsten bedrivs samt produkternas standardiserade renhetsgrad — allt detta är faktorer, som får allt flera laboratorier att lita på namnet B.D.H. THE BRITISH DRUG HOUSES LTD. Poole, England

Generalagent:

**HAVULINNA Oy**

LABORATORIEAVDELNINGEN

Helsingfors - Berggatan 16 - Tel. 61 451 - Interurb. A 8415



## ISOPAD

„Multisize” -värmemantelserie

„Multisize”-värmemantlarna är konstruerade för laboratoriebruk åt sådana kemister, som i mindre utsträckning använder värmemantlar.

Standardförpackningen omfattar 2 värmemantlar för uppvärmning av kolvar från 50 ml till 2 liter.

„Isopad”-värmebälte som även ingår i laboratorieförpackningen, är ett ytterst effektivt skydd mot värmeförluster i rör, destillationskolonner etc.

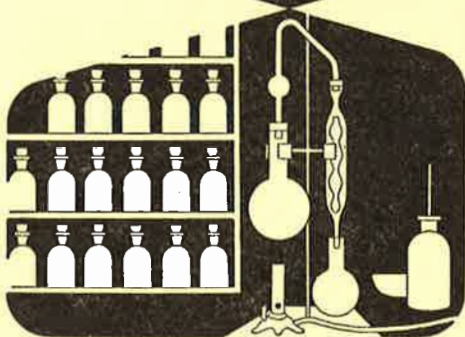
Isopad Ltd, London

Generalagent:

**HAVULINNA Oy**

LABORATORIEAVDELNINGEN

Helsingfors - Berggatan 16 - Tel. 61 451 - Interurb. A 8415



Laboratorieförpackningen innehåller:

2 „Multisize”-värmemantlar MUL/500 och MUL/2, den senare försedd med 2 värmeelement

1 „Isopad”-värmebälte, 36 x 1 tum, 50 W  
1 „Isomantle-Control”-regulator med signallampa

„Multisize”-serien levereras förpackad i en praktisk förvaringskartong.

## FINSKA SUOMEN KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

64 årg.

1955 N:o 1—2

64 vuosik.

Utgiven av — Julkaisija  
Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura

Styrelse — Hallitus

GÖSTA SILÉN — MAGNUS ALFTHAN — TERJE ENKVIST — J. GRIPENBERG  
CH. GUSTAFSSON — RAGNAR HOLMSTRÖM — HARALD TÖTTERMAN

Sekreterare — Sihteeri

JACOBUS SUNDMAN, N. Hesperiaгатan 7 P. Hesperiankatu tel 70 281, 44 61 47 puh

Kassör — Rahastonhoitaja

B. C. FOGELBERG: S. Hesperiaгатan 4 E. Hesperiankatu  
tel 44 01 01, 67 10 19 puh

Arkivarie — Arkistonhoitaja

NITA GRÖNVIK, S. Hesperiaгатan 4 E. Hesperiankatu tel 44 01 01, 44 73 99 puh

Redaktör — Toimittaja

HARALD NYBERG, Parkgatan 7a A Puistokatu tel 61 768, 24 700 puh



G. J. Östling  
död



Finska Kemistsamfundets hedersledamot, professor emeritus, fil.dr Gustaf Jim Östling avled den 29 april 1955 i en ålder av 70 år. Med honom förlorade Samfundet en synnerligen aktiv och förtjänstfull medlem, som i flere repriser varit dess ordförande, i långa perioder tillhört dess styrelse och varit en flitig föredragshållare och debattör vid mötena.

## Industrien und Wirtschaft Chiles

(*Industries and Economy of Chile*)

*Ingo Junge*

*Universität Concepcion, Chile*

Um die Industrien und die Wirtschaft eines Landes zu verstehen, das wenig bekannt ist wie Chile, ist es nötig die Lage, Geographie, Klima, Bevölkerung, u. s. w. in Betracht zu ziehen; da man sonst leicht zu falschen Schlüssen kommen kann. Deshalb sei es mir erlaubt erst Einiges darüber zu sagen, vordem das eigentliche Thema dieses Vortrages berührt wird.

Chile ist ein sehr schmales und langes Land, gelegen an der Westküste Südamerikas, mit einer Oberfläche von 741 767 km<sup>2</sup>, plus 1 250 000 km<sup>2</sup> in dem Antarktischen Bereich, das nach internationalem Recht, der Geschichte und dem geographischen Aufbau auch zu Chile gehört. Das Land reicht somit von der Tropischen Zone bis an den Südpol. Im Stillen Ozean besitzt es die Inselgruppe Juan Fernandez und die Osterinsel. Das Land als Ganzes betrachtet ist gebirgig, und somit der Ackerboden-Anteil prozentuell gering (6 Millionen ha 8 %). Dazu muss man aber 7 Millionen ha Wiesenfläche und 17 Millionen ha Waldfläche rechnen, die auch der Landwirtschaft zugänglich sind. Es sind fünf Zonen zu unterscheiden, von Norden nach Süden: 1. — Trockene Wüstenzone. 2. — Mittelmeerischer Bereich. 3. — Waldgebiet. 4. — Inselzone. 5. — Antarktisches Territorium. Die Verschiedenartigkeit der Zonen und die Länge des Landes bewirken dass Chile alle Klima-Arten besitzt, ausser dem Tropischen. Dieses wirkt sich dann auch auf die Verschiedenheit der Bodenprodukte aus. Den grössten Einfluss auf das Klima bewirken der kalte Humboldtstrom und die Gebirge. So ist es zu erklären dass das nördliche Gebiet, obwohl zum Teil in der tropischen Zone gelegen, trockene Wüste ist. Die Zentralzone besitzt ein sehr angenehmes und gesundes Mittelmeer-Klima; während das Wald-gebiet und die Inselzone sehr regenreich sind. Das Antarktische Territorium ist einige Monate hindurch eisfrei.

Ethnologisch ist Chile fast ausschliesslich mit Nachkommen von Europäern, hauptsächlich Spanier, bewohnt. Spanisch ist

auch die Landessprache. Reinrassige Indianer wohnen in Chile bloss 30 000; und es gibt weder Neger noch Negermischlinge. Die Bevölkerungszahl beträgt 6,1 Millionen.

Chile ist eine demokratische unitarische Republik.

Die landwirtschaftliche Produktion ist in Tabelle 1 wiedergegeben (Jahr 1951). Diese Werte schwanken etwas von Jahr zu Jahr, aus preisbedingten Gründen.

Tabelle 1. Landwirtschaftliche Produkte Chiles im Jahre 1951

Weizen	950 000	to (1951)
Gerste	90 000	» »
Hafer	90 000	» »
Reis	80 000	» »
Kartoffeln	450 000	» »
Bohnen	72 000	» »
Linsen	15 000	» »
Erbsen	15 000	» »
Mais	70 000	» »
Milch	660 000	(1954)
Wolle	21 000	» (1951)

Der Viehbestand war im Jahre 1951 folgender: 2,1 Millionen Rinder, 6,4 Millionen Schafe, 0,58 Millionen Schweine und 0,52 Millionen Pferde. Das Land ist mit seinen Landwirtschaftlichen Produkten selbstversorgt, Fleisch und Zucker ausgenommen.

Die lange Küste und die Meeresströmung sichern einen grossen Fischreichtum. Im Jahre 1950 wurden gefischt: 33 105 to. Wale, 69 300 to. Fische und 17 424 to. Schaltiere. Chilenische Austern und Hummer sind beliebte Exportartikel.

Chile produziert einen ausgezeichneten Wein; im Jahre 1950 waren es 360 Millionen Liter. Hiervon geht ein Teil zum Konsum, ein Teil wird exportiert und der Rest geht zur Alkoholdestillation.

In der wirtschaftlichen Entwicklung des Landes kann man drei grosse Etappen unterscheiden. Am Anfang war Chile ein Exporteur von Landwirtschafts-Erzeugnissen. Um die Hälfte des vorigen Jahrhunderts wurde z.B. viel Weizen nach den Westküstenstaaten Amerikas exportiert. Die ansteigende billige Weizenproduktion Australiens, Kanadas etc. einerseits, und die Eröffnung des Panamakanals andererseits haben diesen Export vernichtet. Anschliessend kam die zweite Etappe des Bodenschätze-Exportes. Zu erst war es das Silber, anschliessend der Salpeter, das Kupfer und die Eisenerze. Als dritte Etappe kommt nun in ganz jüngster Zeit die starke Industrialisierung, die gerade erst im Anlaufen ist; sodass Chile noch hauptsächlich auf dem Export von Kupfer und Salpeter angewiesen ist um die nötigen Devisen zu beschaffen. Gerade die Schwankungen im Preis und Nachfrage dieser Produkte im internationalem Markt bewirken eine recht un stabile Devisenwirtschaft, die das Land nun dazu

zwingen seine Bodenschätze und Erzeugnisse in krisenfestere Exportartikel umzuwandeln. Die Industrie soll auch in immer steigendem Masse Konsumgüter herstellen, die augenblicklich importiert werden müssen.

Als Hauptmotor der jetzt laufenden starken Industrialisierung Chiles ist die im Jahre 1938 gegründete halbstaatliche *Corporación de Fomento de la Producción* (Korporation zur Förderung der Produktion), kurz *CORFO* genannt, zu betrachten. Ziel der *CORFO* ist die Produktion in all ihren Zweigen zu fördern: Landwirtschaft, Bergbau, Industrie und Transport. Am Anfang wurde das Hauptinteresse der *CORFO* dem Ausbau von bestehenden Betrieben und der Errichtung neuer Werke gewidmet, um ungenützte chilenische Naturschätze und Naturkräfte der nationalen Wirtschaft einzureihen; auch um möglichst von dem Import wichtiger Konsumgüter unabhängig zu werden. Nachdem sind auch Pläne für die Errichtung von Schwerindustrien hinzugezogen worden, um chilenische Rohstoffe auszunützen.

Das grösste Interesse wurde von Anfang an dem Ausbau folgender Industrien gewidmet: Metall-, Chemische-, Textil- und Lebensmittelindustrie, und spezifisch Kupfer, Stromerzeugung, Gummireifen, Zement, u.A. — nun gibt es praktisch kein Gebiet in dem die *CORFO* nicht mithilft oder selbst die Initiative ergriffen hat. Unter den Letzten seien hier unter Anderen der Bau von Eisen- und Kupferhütten, die Petroleum-, Zellstoff-, Zucker- und Holzindustrien genannt.

Innerhalb 15 Jahren hat sich diese Planung stark bemerkbar gemacht, konnten schon im Jahre 1951 ungefähr 25 Millionen Dollars an Devisen gespart werden; und 1960 werden es 60 Millionen sein.

Diese starke und schnelle Industrialisierung bringt natürlich grosse soziale Probleme mit sich; da grosse Bevölkerungsmassen nun bessere Erwerbsmöglichkeiten haben, also eine grössere Kaufkraft entsteht; und die Konsumgüter-Industrie noch nicht genügend ausgebaut ist um dieser grösseren Kaufkraft Genüge zu tun. Da der Import unter staatlicher Kontrolle steht und noch Devisenmangel herrscht, wirkt sich diese Tatsache in eine starke Inflation aus. Aber diese Inflation wird langsam abebben sobald der Industrialisierungsprozess seinem normalen Stand zustrebt.

#### *Energiewirtschaft*

Die Energiewirtschaft Chiles steht auf einer gesunden Basis, da erstens grosse Wasserkräfte zur Verfügung stehen, genügen Kohle vorhanden ist und Petroleum in steigendem Masse gebohrt wird. Letzthin wird auch die Sonnenenergie für die Herstellung des Salpeters hinzugezogen.

Die Stromerzeugung des Landes ist soweit den Anforderungen der Industrie gewachsen. Die jetztige Kapazität beträgt 570 000 k.w., und es befinden sich Wasserkraftwerke im Bau die noch zuzüglich 500 000 k.w. liefern werden. Die Gesamtreserven an Wasserkraften belaufen sich auf 12 Millionen k.w. (Schweden 9. Millionen, Norwegen 20 Millionen).

Chile besitzt auch Uranerz-Lager, dessen Abbau geplant ist.

#### *Bergbau-Industrie*

*Kohle.* Die chilenische Kohlenförderung beträgt ungefähr 2,2 Millionen Tonnen im Jahre. Es laufen Pläne zur Erzeugung von zusätzlich 1 Million to. jährlich.

Die festgestellten Reserven betragen 300 Mill. Tonnen 7 500-Kalorien-Kohle, und 400 Mill. to. von solcher mit 5 000 Kalorien. Das Land exportiert auch einen Teil der Kohle-Produktion, vorwiegend nach Argentinien.

*Petroleum.* Die Petroleumerzeugung Chiles ist erst im Jahre 1945 angelaufen, auf der Insel Feuerland. Dort befinden sich 15 Ölfelder, die insgesamt 200 000 to. Petroleum liefern. Mitte dieses Jahres sind auch Petroleumvorkommen in der Atacama-wüste entdeckt worden.

Da das Land noch keine eigene Raffinerie besitzt, wird vorläufig die gesamte Produktion exportiert (Uruguay). Eine Raffinerie mit einer Tageskapazität von 3 Millionen Liter wird in Concón, in der Nähe Valparaisos, in Kürze die Produktion aufnehmen.

In Feuerland steht eine Raffinerie für Naturgas, die täglich 1 Million Kubikmeter Gas zu Propan, Butan und Naturbenzin verarbeitet.

*Schwefel.* Die vielen Vulkane haben Chile mit umfangreichen Schwefellagern versehen (die Reserven betragen 40 Mill. to.), in dem der Schwefel aber mit dem Gestein vermischt ist und deshalb erst getrennt werden muss. Bisher waren keine guten Verfahren mit hoher Ausbeute vorhanden, was die Gewinnung erschwerte, da die Erze aus grosser Höhe zu Tal gebracht werden müssen. Letzthin ist aber in San Pedro de Atacama ein Werk in Betrieb genommen worden, das nach dem neuen "Zahn" Verfahren arbeitet, bei dem die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff vorgenommen wird, und die Ausbeute mindestens 95 % beträgt. Das Endprodukt hat eine Reinheit von 99,8 %.

Die Produktion ist 20 000 to. jährlich. Im Lande wird es hauptsächlich für die Herstellung von Schwefelsäure, Schwefelkohlenstoff und als Insektenvertilgungsmittel verwendet. Zum Teil wird auch exportiert.

*Salze.* In der nördlichen Wüstenzone besitzt das Land ausser Salpeter noch reiche und vielartige Salzlager, deren Abbau zum

Teil betrieben wird, aber dessen grösster Teil noch auf wirtschaftliche Ausbeutung harret. Chile besitzt ein grosses Lager von beinahe reinem Kochsalz, das auf 13 Mill. Tonnen geschätzt wird, die Borax-Reserven belaufen sich auf 20 Mill. Tonnen, dann sind da grosse Lager von Glaubersalz, Kalisalze, Jodsalze, Aluminiumsulfat, u.s.w.

*Eisenerze.* Im Jahre 1951 hat das Land 3,4 Mill. to. hochwertiges Eisenerz (59 %) gefördert. An Reserven besitzt es 200 Mill. Tonnen Erze von 60 % und die gleiche Anzahl von Erzen deren Gehalt 35—40 % ist.

Ein Teil Erze wird im Lande selbst verhüttet, 2,7 Millionen to. wurden exportiert.

*Verschiedene.* Ausser den Vorhergenannten, besitzt Chile eine 65 Millionen to. Reserve an hochwertigem Kalk, ausserdem grosse Vorkommen von Phosphaten, Guano, Kaolin, Bleierze, Manganerze, Quecksilber-, Zink-, Kobalt- und Molybdenerze, Gips, Marmor, Talkum, Quarz, u.s.w.

#### *Metall-Industrie*

*Kupfer.* Das wichtigste Erzeugnis der chilenischen Wirtschaft ist das Kupfer, durch dessen Export das Land weit über die Hälfte seiner Devisen erhält. Die grössten bekannten Reserven liegen noch dort, 36,8 % der Welt-Kupfervorräte, gleich 28 Millionen to. reinem Kupfer.

Im Jahre 1951 betrug die Produktion 380 000 to.

Die leicht gewinnbaren Oxyd-Erze gehen langsam zu Ende, sodass sich die grossen Kupfer-Hütten (amerikanisches Kapital) auf die Erschliessung der Schwefel-Kupfer Vorkommen umstellen. Letzthin wurde das erste Werk dieser Art in Betrieb genommen, dessen Baukosten 120 Millionen Dollars waren.

Die Inbetriebnahme der Kongo Bergwerke einerseits, und der unstabile Preis-Markt andererseits, haben der chilenischen Wirtschaft schwere Rückschläge zugefügt, sodass das Land nun in der starken Industrialisierung die nötige Stabilisierung sucht. Die grösste Hoffnung wird auf den Ausbau der Holzindustrie gesetzt, da alleine durch den Export von Zellstoff und Papier genau so viel Devisen wie durch den Kupfer erlangt werden können.

*Eisen.* Chile besass eine kleine veraltete Eisenhütte in Valdivia, die mit Holzkohle betrieben wurde, und ziemlich unwirtschaftlich produzierte.

Seit wenigen Jahren läuft nun die von der CORFO errichtete Hütte H u a c h i p a t o bei Concepcion, die eine Jahresproduktion von 300 000 to. Eisen liefert. Die Qualität und der Preis des Eisens sind dieselben wie diejenig des internationalen Marktes. Das Land exportiert sogar eine gewisse Menge, da der

Landeskonsum noch nicht so gross ist. Die Produktion kann leicht vergrössert werden, da ja genügend Erze, Kohle und Strom vorhanden sind. Diese Eisenhütte wird als Eckstein des industriellen Aufbaus Chiles bezeichnet, und sind in diesen knappen Jahren schon viele neue Eisen- und Stahlverarbeitende Industrien gebaut worden. Auch die chemische Industrie hat hierdurch grosse Ausbaumöglichkeiten bekommen, da das Werk ausser Stahl noch 2,6 Millionen Liter Benzol, 4,7 Millionen Liter Leichtöle, 700 to. Naphtalin und 4 000 to. Schwefelsäure produziert. Die Verwertung der Hochofenschlacke zu Zement ist geplant, ebenso die Errichtung eines Werkes zur Herstellung von Phenol-Harzen.

Neben Huachipato liegen auch Werke zur Erzeugung von Kalzium-Carbid und Eisen-Legierungen.

*Mangan.* Das Land besitzt reiche Manganerzvorkommen. Die Jahresproduktion beläuft sich auf 20 000 to. Mangan, im Jahre 1943 wurden sogar 51 000 to. hergestellt.

*Edelmetalle.* In früheren Jahren hat Chile viel Silber und Gold gefördert, aber die sehr reichen Lager sind nun ziemlich erschöpft. Trotzdem konnten im Jahre 1951 30 590 kg Silber und 5 402 kg Gold gewonnen werden.

Beide Metalle fallen auch im Schlamm der Kupfer-Elektrolysen-Raffination an. Das Gold wird auch nach dem Cyanamid-Verfahren gewonnen.

*Andere Metalle.* Hier seien nur Zink, Blei, Molybden, Quecksilber und Kobalt genannt, die das Land in geringeren Masse erzeugt.

#### *Die Salpeterindustrie*

Vor dem ersten Weltkrieg besass Chile das Monopol der Salpeterherstellung. Die Errichtung der Synthese-Stickstoff Fabriken in der ganzen Welt und auch der Abbau der reichhaltigeren Lager haben zu starken Krisen geführt. Nunmehr ist Chile bloss mit 4 % an der Weltproduktion beteiligt, trotzdem sich die Jahrerzeugung auf 1,5 Millionen Tonnen stabilisiert hat. Noch immer ist der Salpeter ein wichtiger Exportartikel, und die Reserven, die auf 200 Mill. Tonnen Natriumsalpeter und 10 Mill. to. Kalisalpeter geschätzt werden, deuten auf ein langes Fortleben dieser Industrie hin. Als Neben-Produkt fällt auch Jod an, für den aber kein genügend grosser Markt vorhanden ist, sodass die Erzeugung bloss sporadisch erfolgt. 70 % der Welt-Jod-Erzeugung stammen aus Chile. Auch Glaubersalz könnte als Beiprodukt gewonnen werden.

Vorteile des Chilesalpeters sind die vielen Spurenelemente, die für die Landwirtschaft so wichtig sind.

Da immer mehr auf minderprozentige Lager zurückgegriffen werden muss, ist die ganze Industrie zu einer hohen Rationali-

sierung gezwungen. Da sich die Salpetergegend eines fast vollkommenen Klimas erfreut, sind grosse Versuche zur Ausnutzung der Sonnenenergie für die Eindampfung schwacher Salzsolen unternommen worden, die sehr befriedigende Resultate gezeigt haben. Die Solen werden teils versprüht, teils in grossen künstlichen Seen eingedampft.

### Textilindustrie

Dieser Industriezweig ist hochentwickelt, es laufen viele Fabriken mit sehr modernen Maschinen. Tabelle 2 gibt die Produktionsziffern wieder.

Tabelle 2. Textilproduktion Chiles

Baumwollstoffe	60	Millionen	Meter
Wollstoffe	10	»	»
Seidenstoffe	15	»	»
Seidenbänder	15	»	»

Die Baumwolle muss importiert werden. Wolle und Leinen wird im Land genügend produziert. Es stehen auch 2 Werke zur Erzeugung von Reyon und Kurzfasern, die den Zellstoff importieren (7 000 Tonnen jährlich).

### Chemische Industrie

Die chilenische chemische Industrie steht noch in Kinderschuhen, trotzdem es schwierig ist eine Grenze zwischen einer chemischen und einer nichtchemischen Industrie zu ziehen. Viele grosse Werke des Landes sind ja praktisch dazuzurechnen.

Einen grossen Aufschwung wird dieser Industriesektor durch die Stahl- und Petroleumnebenprodukte erhalten. Grosse Zukunft hat auch die Elektrochemische Industrie.

Tabelle 3 zeigt einige Produktionsziffern chemischer Erzeugnisse.

Tabelle 3. Chemische Produkte

Schwefelsäure	12 000 t	jährlich
Salzsäure	2 000 »	»
Ethyl alkohol	60 000 hl	»
Speiseöl	25 000 t	»
Seifen	20 000 »	»
Waschmittel	15 000 »	»
Natrium carbonat	4 000 »	»
Phosphat-Dünger	100 000 »	»
Kalzium-Carbid	4 000 »	»
Aluminiumsulfat	5 000 »	»
Guano-Dünger	20 000 »	»
Insektenvertilgungsmittel	10 000 hl	»
Lithopone	2 000 t	»

Die Herstellung von Chemikalien wie Ammoniak, Chlorgas, Kupfersulfat, Methanol, u.A. ist genügend um den Eigenbedarf des Landes zu decken.

Die pharmaceutische Industrie ist auch sehr entwickelt; es bestehen viele grössere und kleinere Werke in denen Grundstoffe, Hormone, Vitamine, Toiletten-Produkte, biochemische Produkte und auch einige Antibiotika hergestellt werden.

### Glas und keramische Industrie

Auch dieser Industriezweig ist in Chile gut entwickelt. Das Land besitzt ein Glasscheiben-Werk, dessen Produktion sogar den Export ermöglicht. Kristall und Glasgefässe werden in allen Qualitäten in anderen Fabriken zu Genüge hergestellt.

Zwei grosse und einige kleinere Werke produzieren Steingutwaren, Majolika und andere ähnliche Erzeugnisse, die auch zum Teil exportiert werden.

Feuerfeste Steine und Schamottmörtel mit sehr guten Eigenschaften werden in zwei Werken hergestellt, die mit Patenten und zum Teil mit Kapital eines amerikanischen Konzerns betrieben werden.

Die Glas- und keramik-Industrie hat gute Aussichten zur Weiterentwicklung, da genügend gute Rohstoffe zur Verfügung stehen.

### Lebensmittel-Industrien

Chile besitzt eigene Zuckerraffinerien, muss aber den gesamten Rohzucker (200 000 Jato) importieren. Dieses Jahr ist das erste Rübenzuckerwerk in Los Angeles angelaufen, mit einer Kapazität von 10 000 Jato, die auf 20 000 Jato erweitert werden soll. Drei weitere Werke werden in den nächsten Jahren gebaut. Aber das Land wird trotzdem nie auf den Import verzichten können.

Als Nebenprodukt liefern diese Industrien Ethylalkohol.

Die Konservenindustrie ist auch sehr entwickelt, vor allem die der Fische, Seetiere, Früchte, Gemüse und Milch. Ein gewisser Anteil davon wird exportiert.

Von der Getränk-Industrie sei in erster Stelle der Wein genannt, von dem schon die Rede war. Erfrischungsgetränke und Bier wird auch hergestellt. Chile exportiert auch Malz-Gerste.

### Holz-Industrien

Wie bereits erwähnt, besitzt das Land einen grossen Waldreichtum, der nun intensiv industrialisiert werden soll. Die 17 Millionen ha. Waldland sind bisher schlecht oder garnicht ge-

nützt worden. Auch die grossen Waldbrände richten grossen Schaden an dem Waldbestand an.

Praktisch wurde bisher der Wald bloss als Schnittholz-Produzent angesehen. Ausser den Sägewerken die zum grössten Teil klein, veraltet und unwirtschaftlich sind, gibt es in Chile drei Sperrholzfabriken, die eine Jahres-Kapazität von 17 000 m<sup>2</sup> besitzen; ein Furnierwerk das jährlich 250 000 m<sup>3</sup> Furniere liefert, und ein Impregnierwerk mit 2 Zylindern, dass jährlich 11 000 m<sup>3</sup> Holz durchsetzen kann. Dazu kommen noch einige Parkett- und Kistenfabriken. Zwei Holzschleifereien produzieren jährlich 15 000 to. Holzschliff.

Die jährliche Schnittholz Erzeugung ist ungefähr 30 Millionen Kubikfuss (85 000 m<sup>3</sup>).

Im chilenischen Wald sind annähernd 60 verschiedene Baumarten vertreten, von denen bloss 15 oder 20 einen wirtschaftlichen Wert besitzen. Es sind vorwiegend Laubhölzer, und unter ihnen die buchenartigen Nothofagus die Meistverbreiteten. Von Nadelhölzern sind die Araucarie und der Alerce wichtig, auch der Exote Pinus Insignis, von dem schon 250 000 ha gepflanzt sind.

Die Art des Holzes, die Transportschwierigkeiten, der Kapital- und Marktangel unter Anderem sind als Gründe Zur Unterentwicklung der Holzindustrie anzusehen. Durch Kredite, technische Beratung und Forschung soll nun diesen Umständen abgeholfen werden.

Als erster Schritt ist der Bau einer Sulfat-Zellstoff-Fabrik für 45 000 Jato, und einer weiteren Papierfabrik von 50 000 Jato anzusehen, die in der Gegend von Concepción errichtet werden und als Rohstoff Pinus Insignis Holz verwenden werden. Die Verhandlungen für den Bau eines anderen Zellstoffwerkes für 75 000 Jato sind weit vorgeschritten. Damit würde Chile schon Zellstoff exportieren können, wie aus Tabelle 4 hervorgeht. Der Bau von weiteren Zellstoff- und Papierwerken ist schon geplant.

Tabelle 4. Erzeugung und Import von Zellstoff und Papier

<i>Produktion</i>	1952	1953
Papier	45 000 t	47 500 t
Holzschliff	17 500 »	15 000 »
Strohzellstoff	3 700 »	4 400 »
<i>Importe</i>		
Zeitungspapier	10 000 t	13 000 t
Andere Papiere	1 600 »	1 500 »
Zellstoff	—	23 000 »

Das Land besitzt eine grosse, eine mittelgrosse und einige kleine Papierfabriken, deren Produktion in Tabelle 4 angegeben ist. Der Papier-Konsum pro Kopf Bevölkerung ist 10,5 Kg.

Der Bau eines Faserplattenwerkes ist geplant, auch der einer grossen Sägewerkzentrale.

Um die grossen Waldreserven richtig ausnutzen zu können, soll die technologische Forschung dieses wichtigen Rohstoffes intensiv betrieben werden. Grosse und interessante Möglichkeiten bieten sich z.B. der Holzverzuckerung um Futtermelasse und Glukosezucker herzustellen.

Aus Zeitmangel kann leider nicht auf alle interessante Einzelheiten des Themas eingegangen werden, weshalb ich meine werten Zuhörer bitte, eventuelle Mängel zu verzeihen. Als Schluss sei hier nur noch erwähnt dass der Staat durch spezielle Gesetze, Zollschränken, Kredite und andere Mittel die rasche Industrialisierung fördert. Vor kurzer Zeit ist durch Gesetz 0,5 % des Landes-Einkommens für die technologische Forschung sicher gestellt worden. Durch spezielle Verfügungen wird die Einfuhr von ausländischem Kapital und die Einwanderung von ausländischen Fachkräften stark gefördert.

Als Hemmschuhe der industriellen Entwicklung seien erwähnt: Die relativ geringe Einwohnerzahl, die geringe Kaufkraft derselben, die Transportschwierigkeiten, das Fehlen von Fachkräften und geschultem Werkpersonal, und so weiter.

Aber das Land hat die feste Zuversicht dass es ihm in Kürze gelingen wird seine Bodenschätze und Naturkräfte auf bester Art zur Hebung des Wohlstandes der Bevölkerung einzusetzen.

#### Summary

This paper is a lecture delivered before the meeting of Finska Kemistsamfundet on December 8, 1954. The author gives a short survey about the natural riches and industry of Chile.

## Fytinsyrans och fytasenzymets betydelse i näringskemin\*

(The Importance of Phytic Acid and Phytase-enzyme in Nutritional Chemistry)

Stig-Olav Laurent

Helsingfors Universitets Näringskemiska inrättning

Något före det första världskriget upptäckte man på olika håll både i England och Amerika att en diet rik på spannmålsprodukter hade en rakitisframkallande inverkan på barn i uppväxtåldern. Engelsmannen Mellanby påvisade år 1919 att, om hundvalpar uppföddes på en diet som huvudsakligen bestod av brödsäd men innehöll för små mängder av ett kalcifieringsbefrämjande vitamin (det nutida D-vitaminet), dessa snart insjuknade i rakitis och att sjukdomsgraden stod i proportion till brödsädeskonsumtionen (1).

Det visade sig att olika sädeslag hade olika stark rakitisalstrande effekt. Om t.ex. en serie hundvalpar erhöi samma basdiet, vilken innehöll olika slags brödsäd, konstaterade man att graden av rakitis varierade i hög grad hos djuren, trots att tillväxten var ungefär densamma för alla. De valpar som hade fått havre uppvisade de svåraste symptomen. Något senare, år 1925, konstaterade Mellanby att också majs hade en synnerligen stark rakitisalstrande verkan.

Ovanstående bild visar olika grader av rakitis hos hundvalpar som resultat av en diet innehållande lika mängder av olika sädeslag (1). Överst har vi bilder av främre knäleden: a) diet, vitt mjöl, b) brunt mjöl, c) ris och d) havremjöl. Man kan iakttaga svårartad rakitis hos d). I nedre raden ser vi revben från hundar vilka under 9-10 månaders tid erhållit e) och f) majs, g) vitt mjöl, h) ris.

Man började givetvis omedelbart undersöka, vad det kunde vara för substanser i brödsäden som så aktivt förhindrade benbyggnadens kalcifiering och som verkade i rakt motsatt riktning mot det antirakitiska vitaminet. Redan länge hade man känt

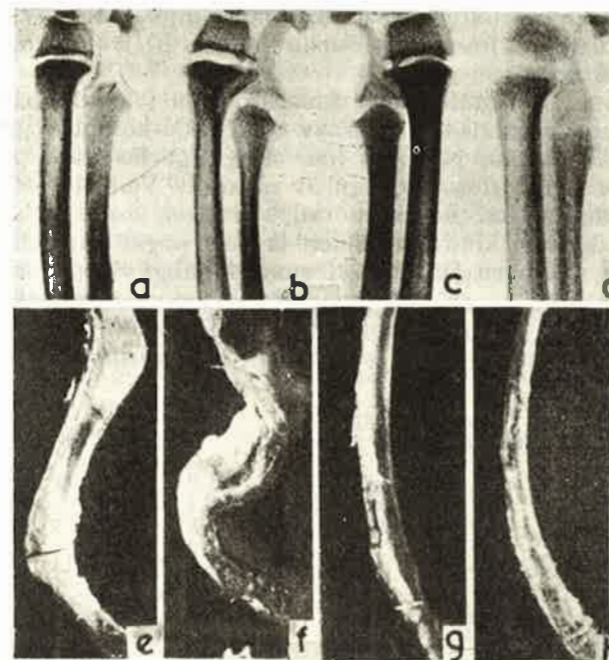


Fig. 1.

till att en stor del av sädens fosfor förekommer i organiskt bunden form samt att denna organiska fosfor till största delen finns i form av salter av fytinsyra (inositolhexafosforsyra). Bruce och Callow var de första som satte fytinsyran i samband med sädens rakitisalstrande inverkan (2). Mellanby visade genom tillsättning av fytinsyrans Na-salt till dieten för hundvalpar att denna substans hade en rakitisframkallande effekt fullt jämförbar med havrens, om man använde sig av en dosering som motsvarar havrens fytathalt.

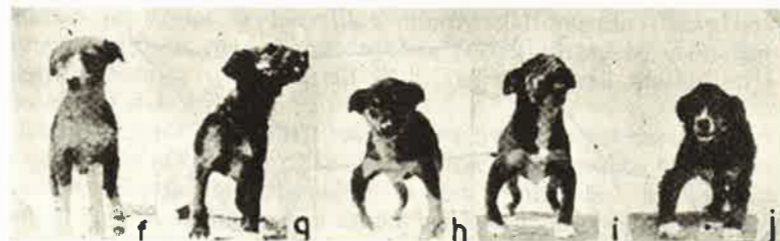


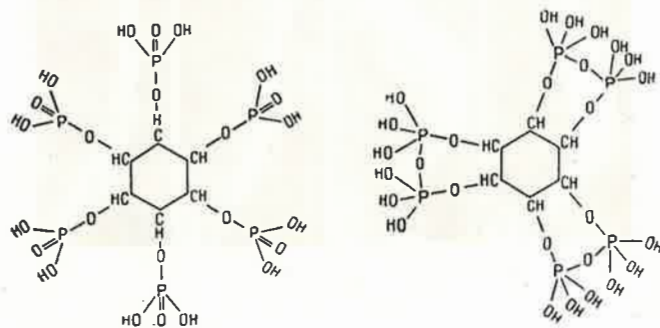
Fig. 2

\* Föredrag hållet på Finska kemistsamfundets möte den 19 december 1954

f) och g) har erhållit vitt mjöl, h) havremjöl, i) och j) vitt mjöl och natriumfytat framställt från havremjöl; h), i) och j) uppvisar svårartad raktitis.

Fytinsyra framställdes för första gången i kristallinsk form av Pasternak år 1900 i form av ett Na-Ca-komplex (3), men först 20 år senare lyckades han slutgiltigt fastställa att den består av hexafosforsyreestern av inositol. Vad beträffar dess strukturformel har det sista ordet troligen ännu ej sagts.

Följande två konfigurationer brukar anges jämsides med varandra, nämligen Andersons formel (4) enligt vilken fytinsyran har strukturen av en hexamonoorto-fosforsyreester av inositol med 12 sura grupper samt Neubergs formel (5) som återger fytinsyran som en ester av s.k. trihydroxyfosforsyra med 18 sura grupper.



Andersons formel

Fig. 3

Neubergs formel

Man har ur olika sädeslag lyckats framställa metallsalter av fytinsyrepreparat svarande mot vardera konfigurationen. Barré, Courtois och Wormser har i år på grundvalen av konduktivitetsmätningar och bestämningar av titrerkurvor framlagt en ny strukturhypotes för fytinsyran (6).

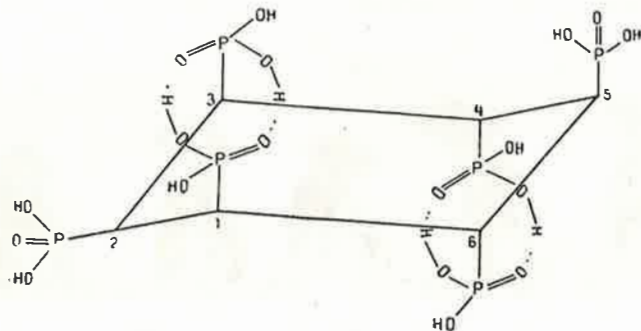


Fig. 4. Den nya s.k. skolstrukturen för fytinsyran

Enligt denna skulle det existera vätebryggor mellan fosforsyregrupperna vid förslagsvis kolatomerna 1 och 3 samt 4 och 6. Denna s.k. stol-struktur med sina 12 sura grupper skulle sålunda eliminera Neubergs formel, som ju förutsätter 18.

Fytinsyran förekommer synnerligen rikligt i växtvärlden men har endast undantagsvis påträffats hos djuren. De rikligaste fytinsyrakällorna utgörs av de olika sädesslagen som innehåller 60—90 % av sin fosfor bunden i form av fytinsyra eller dess Ca—Mg-salt. Nedanstående tabell (7) utvisar fytinsyrhalten hos de vanligaste sädesslagen uttryckt i fosfor.

Tabell 1. Fytinsyra- och fytasenzymhalten hos vissa sädesslag

	Total P (%)	Phytic P (%)	Phytic P (as % of total)	Phytic P split in 2 hr. by the naturally present phytase (%)
Wheat	0.319	0.273	86	100
Wheat bran	1.099	0.944	86	100
	1.120	0.965	86	100
Rye	0.342	0.250	73	100
Barley	0.281	0.182	65	69
	0.322	0.205	64	94
Buckwheat	0.304	0.192	63	55
Maize	0.255	0.205	80	0
	0.330	0.270	82	2
	0.248	0.199	80	4
Oats	0.345	0.228	66	8
Cotton-seed meal:				
Brazil	1.047	0.812	78	4
Siam	1.446	1.183	82	3
Linseed meal	0.989	0.772	78	2
Ground-nut meal	0.992	0.529	76	0
Coconut meal	0.505	0.258	51	0
Palm-kernel meal	0.576	0.481	84	0
Rape-seed meal	0.814	0.649	80	10
Sunflower-seed meal	0.944	0.803	85	0
Soya-bean meal	0.629	0.426	68	0

Något direkt samband mellan sädesslagens fytinsyrhalt och deras botaniska ursprung synes icke existera. I sädeskornen är fytinsyran huvudsakligen lokaliserad till skalet, medan de centrala partierna är betydligt mindre välförsedda. Man har påvisat att, om man höjer mjölets förmalningsgrad från det normala värdet ca. 70 % till 85 %, så ökar fytinsyrhalten i mjölet till det dubbla.

Då fytinsyran ju är en 12-basisk syra, är det uppenbart att den förmår bilda ett flertal olika slags salter, bland vilka det ovan nämnda amorfa Ca—Mg-saltet är det vanligaste. Detta salt som i handeln vanligen går under benämningen fytin användes tidigare för terapeutiska ändamål. I början av 20-talet gjorde en av de största schweiziska läkemedelsfirmorna en synnerligen

intensiv reklam för detta preparat. Det lancerades som en veritabel undermedicin med förmåga att bota ett otal sjukdomstillstånd, såsom neuroser, anemi, bronkitis, sömnlöshet, tuberkulos, hysteri och framför allt rakitis.

Om man undantar alkalialterna, är fytinsyrans övriga metallsalter rätt svårslösliga; bly-, koppar- och bariumsalterna har använts för isolering av fytinsyra. Olika analytiska bestämningsmetoder för fytinsyran har grundat sig på den omständigheten att dess järnsalt är olösligt även i saltsyresur lösning, vilket tillåter utfällning med järnklorid i närvaro av kaliumtioscyanat.

Lindenbaum och hans medarbetare har visat att fytinsyran i säden är bunden vid proteiner och att denna bindning är synnerligen motståndskraftig; man måste använda sig av starka syror för att kunna upplösa den. Fytinsyran kan hydrolyseras till inositol och fosforsyra på två sätt, antingen genom kokning med mineralsyror eller genom inverkan av ett fosfatasyrem, fytas.

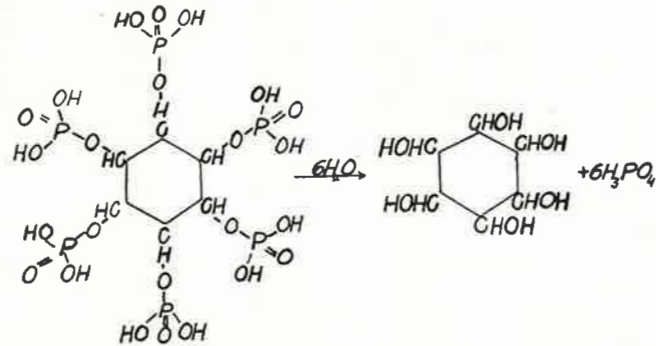


Fig. 5. Hydrolysis av fytinsyra till inositol och fosforsyra

Fytasenzymet förekommer rätt sparsamt i naturen. De viktigaste fytaskällorna utgörs av vegetabilier, speciellt vissa sädeslag. Se tabell I på föregående sida. Enzymet upptäcktes ur ris av Suzuki, Yoshimura och Takaishi år 1907. Man har iakttagit synnerligen stora differenser i fytasaktiviteten även mellan de olika arterna i samma botaniska familj. Havre och majs uppvisar endast en obetydlig fytasaktivitet, kornets är medelmåttig, medan vete och råg har den största aktiviteten. Se tabellen på föregående sida.

Fleury och Courtois har konstaterat att det inte synes råda någon relation mellan sädeskornens fytasaktivitet och deras halt av fytinsyra (8). Men vid groendet kan man iakttaga en gradvis skeende minskning av fytinsyrhalten, samtidigt som fytasaktiviteten tilltar. Courtois och Manet har klarlagt att

vissa coli-stammar uppvisar en rätt stark fytasaktivitet (9). Andra forskare har kommit underfund med att vissa mögel- och jäststammar också innehåller fytasenzym. Men bland djurvävnaderna har man endast kunnat konstatera en mycket obetydlig fytasaktivitet. Ett undantag synes dock rättans tunntarm utgöra. Spitzer och Phillips har också hittat fytas i vommen hos nötkreatur (10).

Det finns mycket som talar för att det skulle existera flere olika typer av isodynamiska, jämsides med varandra verkande fytas-enzym. Det fytas som förekommer i råttarmen är aktivt i svagt alkalisk miljö, har sitt pH-optimum vid 8 och påminner till sina egenskaper mycket om de alkaliska fosformonoesternas som finns så talrikt representerade bland däggdjuren.

Det bland de högre växterna förekommande fytasenzymet känner man bättre till. Det har sitt pH-optimum på sura sidan, vid 5,2—5,6 och inhiberas starkt av fluorider och molybdat, de vanliga inhibitorerna för sura fosfataser. Man har dock ännu ej lyckats framställa detta enzym i kristallinsk form. Fytaspreparaten från coli-bacillerna verkar vid ett mycket surare pH-område, deras pH-optimum är omkring 2,2.

Fytasernas specificitet är än så länge ett rätt dunkelt kapitel. Faktum är att samtliga enzympreparat som hydrolyserar fytinsyra också inverkar på ett flertal andra fosforsyrestrar, t.ex. glycerofosfater, men man har nog å andra sidan lyckats separera enzymfraktioner ur säden som hydrolyserar glycerofosfater och andra fosfomonoestrar; dessa enzympreparat har dock ingen inverkan på fytinsyra. Courtois anser att man måste särskilja åtminstone två aktiva enzymfraktioner i de fytaspreparat som erhålles ur väte. Den ena fraktionen hydrolyserar inositolets mono-, di-, tri- och tetra-fosforsyrestrar, medan den andra förutom dessa även sönderdelar penta- och hexafosforsyrestrarna. Slutligen har man observerat att hydrolyshastigheterna för mono-, di-, tri-, tetra-, penta- och hexafosforsyrestrarna varierar från ett enzym till ett annat.

Man frågar sig vilken roll fytinsyran och fytaset spelar för växternas ämnesomsättning. Många fakta tyder på att fytinsyran utgör en reservsubstans för fosfor. Fytinsyran är ju med sina 6 fosforsyremolekyler en synnerligen rik fosforkälla som dessutom är relativt motståndskraftig mot enzymatisk påverkan. Detta understöds ju av det redan tidigare nämnda faktum att fytinsyrhalten i sädeskornen minskar vid groendet. Enligt Colin medverkar den frigjorda fosforsyran vid syntesen av nukleoproteinerna. Albaum och Umbreit har påvisat en parallelism mellan fytinsyrans försvinnande och uppkomsten av fosfoglycerinsyra och adenosintrifosforsyra, A.T.P. (11). Detta sistnämnda tyder på att fytinsyran även skulle tjänstgöra som energikälla. Dessutom har fytinsyran genom sin förmåga att

bilda svårösliga komplexa salter säkert en avsevärd betydelse som upplag för kalcium och magnesium i växterna. Fytasetts uppgift är då uppenbarligen att vid behov frigöra erforderliga mängder fosforsyra och inositol.

Tidigare nämndes Bruce's och Callow's samt Mellanby's forskningar i början av 20-talet av vilka framgick att den rakitiskframkallande faktorn i brödsäden utgjordes av fytinsyra. Då en stor del av fytinsyran i sädeskornen förekommer i form av ett svårösligt Ca—Mg-komplex, förklarade Bruce och Callow den rakitogena effekten bero på att kroppen utsätts för fosforbrist. Harrison och Mellanby framförde emellertid på grundvalen av sina försök med hundar en avvikande teori som sedermera vunnit allmänt understöd (12). Enligt denna vore det inte fosfor utan kalcium som organismen går miste om, genom att Ca-fytatets löslighet är så ringa att det fällt ut vid det pH som råder i tarmen. Följden härav vore att fytinsyran skulle utöva sin rakitogena verkan genom att förhindra absorptionen icke blott av sädens kalcium utan även kalcium från den övriga födan genom att framgångsrikt konkurrera med de oorganiska lättabsorberbara fosforföreningarna om Ca-ionerna.

Dessa forskningar väckte till en början föga tilltro och det dröjde flera år, innan de nya idéerna om att havregrynsgröten och brödet skulle kunna ha någon betydelse vid uppkomsten av engelska sjukan vann insteg hos den stora allmänheten. Det är att märka att mjölkkonsumtionen i England var tämligen ringa vid denna tid. En viss uppfattning om med vilka blandade känslor man i Skottland tog emot dessa teorier, där nationarätten sedan lång tid tillbaka utgjorts av havregrynsgröt, får man av följande bild tagen ur en tidning från Glasgow år 1922 (13):

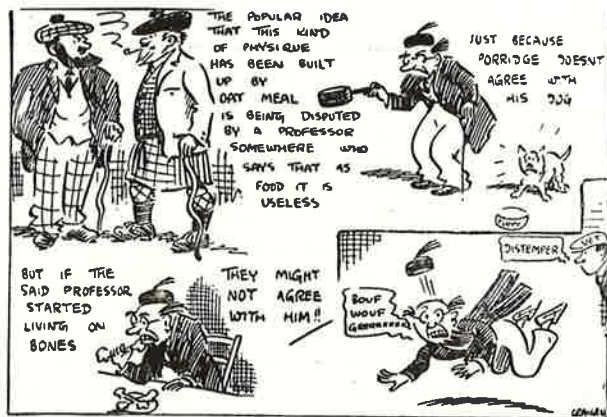


Fig. 6. Illustration ur en tidning från Glasgow år 1922 demonstrerande skottarnas uppfattning om de nya idéerna om havregrynsgrötens hälsovädslighet

Hoff-Jörgensen har gjort undersökningar beträffande sammansättningen av fytinsyrans olika kalciumsalter vid utfällningsförsök under förhållanden vilka påminner om dem som råder i tarmkanalen samt dessutom bestämningar av dessa salters lösligheter. Det är uppenbart att de salter som uppstår är beroende av lösningens pH. Hoff-Jörgensen fann härvid att i lösningar av fytinsyra och kalciumioner mellan pH 4,6—6,9 utföll ett amorft pentakalciumfyttat ( $C_6H_8O_{24}P_6Ca_5$ ). Han antog sålunda att det var i denna svårösliga form fytinsyran förekommer i tarmkanalen (14). Dessutom kunde även Hoff-Jörgensen vid dietförsök med hundar påvisa att fytater minskade absorptionen av kalcium. Därefter utsträckte han sina försök, dels till småbarn, dels till barn i uppväxtåldern vilka ju har ett stort behov av kalcium och konstaterade, vilket även McCance och Widdowson hade gjort före honom, att resultaten stämde väl överens med djurförsöken.

Boutwell antar att den i säden förekommande, vid kalcium och magnesium bundna fytinsyran, i tarmkanalen byter ut en del av sitt magnesium mot i födan förekommande kalcium, emedan man i syntetiska preparat funnit ca dubbelt högre Ca-värden. En del forskare hävdar att hos vissa afrikanska och asiatiska infödingsstammar som lever på en ensidig fytinrik vegetabilisk diet matsmältningskanalen synes så att säga ha adopterat förmågan att tillgodogöra sig fytater.

Vid en jämförelse mellan olika sädeslags rakitiskstrande verkan och deras fytinsyrahalt upptäcktes att dessa inte alltid är så direkt proportionella som man kunde vänta sig på grundvalen av Mellanby's teori. Sålunda är, enligt Harris och Bunker, havrens och majsens rakitogena verkan avsevärt större än vad deras fytinsyrahalt skulle ha förutsatt (15).

Detta motsatsförhållande fick sin förklaring genom Pedersens iakttagelse att de olika sädeslagens rakitogena verkan är beroende, förutom av halten av fytinsyra, även av deras fytasaktivitet (16). Pedersen konstaterade att havre och majs som av alla sädeslag har den starkaste rakitiskframkallande verkan uppvisade en synnerligen låg fytasaktivitet jämförd med t.ex. vete och råg.

Det är uppenbart att, om födan innehåller aktivt fytas, detta enzym hydrolyserar en del av fytinsyran vid födans beredning. Denna fytinsyrans enzymatiska sönderdelning är av betydelse speciellt vid brödtillverkningen, varvid fytaset har tillfälle att verka under en rätt lång tid. Fytinsyrahalten i brödet har även visat sig vara avsevärt lägre än i motsvarande mjöl, vilket man konstaterat vid forskningar i olika länder, samt dessutom beroende av de använda sädesprodukternas kvalitet och brödets tillverkningsätt. Det vita brödets fytinsyrahalt är synnerligen låg, högst 28 mg/100 g, medan bröd av sammanmalet vetemjöl

innehåller mycket mera, 120—320 mg/100 g. Ett synnerligen förmånligt tillvägagångssätt för sönderdelning av fytinsyra vid tillverkningen av rågbröd består i att sänka degens pH, varvid man i bästa fall kan få fytinsyran att försvinna helt och hållet.

Den finska folknärningen innehåller rikliga mängder spannmålsprodukter och de intages huvudsakligen i form av bröd och gröt. Vid grötframställningen blandas ju i allmänhet sädesprodukterna med hett vatten, varvid någon nämnvärd enzymatisk sönderdelning av fytinsyran inte mera kan komma i fråga. Det är sålunda lätt att beräkna grötens fytinsyrahalt, när man känner fytinsyrahalten hos de sädesprodukter man använt vid grötberedningen. Med brödet förhåller det sig härvidlag inte så enkelt, då fytaset kan utöva sin verkan vid brödtillverkningen.

För att erhålla en allmän bild av brödets fytinsyrahalt och samtidigt även hela fytinsyrafrågans betydelse för folknärningen i vårt land har Kurkela och Roine jämte medarbetare gjort undersökningar rörande de viktigaste inhemska brödslagens fytinsyrahalt (17).

Härvid framgick att rågbrödets fytinsyrahalt i allmänhet var mindre ju surare brödet blev. I de undersökta proven hade minst 45 % och i bästa fall 98 % av fytinsyran sönderfallit under tillverkningsprocessens gång. Mängden fytinsyrafosfor varierade mellan 5—170 mg/100 g hos de olika brödslagen. Det

Tabell 2. Fytinsyrans sönderfall vid framställning av olika brödslag

Type of bread	Number of samples	Flour		Bread		
		Total-P	Phytic acid-P	pH	Phytic acid-P mg/100 g (dry basis)	% — Per cent decomposition of phytic acid
		mg/100 g (dry basis)				
Soft whole-meal rye bread, sour	21	295—400	224—278	4.3—4.7	5—110	45—98
Soft whole-meal rye bread, less sour	6	295—380	210—260	5.0—6.0	41—135	48—81
Soft whole-meal rye bread, country type	3		262—333	4.3—4.8	14—151	53—95
Hard, thin whole-meal rye bread, sour	3	370—475	275—293	4.3—5.1	40—97	67—85
Hard, thin whole-meal rye bread, less sour	11	360—475	224—293	5.4—6.1	94—147	34—59
Whole-meal wheat bread	9	260—390	202—300	5.8—6.0	91—179	13—55
Whole-meal barley bread	2	255—330	165—220	5.7	105—140	36
Barley-wheat bread	2	205—225	132—147	6.0	55—62	58
French loaf	3	110—133	32—75	5.8—6.0	15—31	38—80

av graham- och kornmjöl tillverkade jästbrödet visade sig innehålla de största fytinsyramängderna. Vid dettas framställning sönderfaller i medeltal blott 25—35 % av fytinsyran.

Förbrukningen av sädesprodukter i Finland har enligt Kurkela och Roine beräknats till i medeltal 315 g per person och dag av vilka 100 g utgörs av råg, 175 av vete och resten av havre och korn. Om man antar att rågen och vetet intages i form av bröd och resten som gröt, innehåller vår föda beräknat enligt ovan nämnda data sammanlagt 230 mg fytinsyrafosfor. Om man förutsätter att fytinsyran bortförs ur tarmen i form av penta-kalciumfyttat, utfaller denna fytinsyramängd ca 250 mg kalcium. Nämnda sädeslag innehåller själva 90 mg kalcium så att de per dag intagna sädesprodukterna kan beräknas beröva den övriga födan och överföra i osmältbar form 160 mg kalcium, vilket motsvarar den mängd som finns i 125 ml mjölk. Om man tar i beaktande att vår folknärning i medeltal innehåller ca 1 300 mg kalcium per person och dag, kan den kalciummängd som bindes av fytinsyran och alltså sädesprodukternas negativa inverkan på kalciumhalten i vår föda anses vara ganska liten.

I England åter, där befolkningens i övrigt D-vitaminfattiga diet i slutet av förra och början av detta århundrade till stor del bestod av antikalcifierande sädesprodukter som inte i nämnvärd grad komparerades med mjölk eller andra mejeriprodukter, led en stor del av barnen av rakitis åtminstone under någon period av uppväxtåldern. Genom att man infört mera mjölkprodukter i den engelska folknärningen, har hela nationens fysiska tillstånd avsevärt förbättrats, rakitisen har försvunnit, den yngre generationens tänder har förbättrats samt befolkningens medellängd stigit.

Under det senaste kriget var många länder tvungna att öka mjölets förmalningsgrad från det förkrigstida värdet 70—73 % ända till 85 å 90 %. Detta medförde såsom redan tidigare nämdes en förhöjning av fytinsyrahalten i mjölet med mer än 100 %. Då man i Irland år 1943 gick så långt som till en 100 %ig höjning av förmalningsgraden, steg också förekomsten av engelska sjukan bland barnen från praktiskt taget 0 till 50 %. Först vid sänkning av förmalningsgraden till 85 % fick man sjukdomen att gå tillbaka. Man har i flere länder försökt eliminera riskerna genom att med stigande extraktionsgrad tillsätta kalciumkarbonat i mjölet för att undvika fytatbindningens verkan. (Under kriget ökade enligt Borgström (18) kalkätgången i England för detta ändamål så kraftigt att det blev ont om material för kalkning av tak och väggar.)

Undertecknad har i ovanstående översikt försökt visa, huru experimentella studier över kalciummetabolismen har lagt den vetenskapliga grunden för en förbättring av befolkningens hälsotillstånd i länder, där rakitis tidigare har varit synnerligen allmänt förekommande.

## Summary

This article was given as a lecture to the Finska Kemist-samfundet on November 19th, 1954. The author gives a review of the phytic acid question. The anticalcifying effect of cereals is described, and the importance of phytic acid and phytase-enzyme in human nutrition, with special reference to Finnish circumstances, is discussed.

## Litteratur

1. Mellanby, E. *Lancet*, 1 (1920), 407, ref. A Story of Nutritional Research, Baltimore, 1950, s. 207—212.
2. Bruce, H. M. och Callow, R. K. *Biochem.* 28 (1934), 517.
3. Pasternak, S. *Helv. chim. Acta*, 4 (1921), 150.
4. Anderson, R. J. *J. Biol. Chem.* 17 (1914), 141.
5. Neuberg, C. och Brahn, B. *Biochem. Z.* 5 (1907), 443.
6. Barré, R., Courtois, J. och Wormser, G. *Bull. Soc. Chim. biol.* 36 (1954), 455.
7. Møllgaard, H., Lorenzen, K., Hansen, J. G., och Christensen, P. E. *Biochem J.* 40 (1946), 589.
8. Fleury, P. och Courtois, J. *Enzymologia* 1 (1937), 377.
9. Courtois, J. och Manet, L. *Bull. Soc. Chim. biol.* 34 (1952), 265.
10. Spitzer, R. R. och Phillips, P. H., *Fed. Proc.* 4 (1945), 163.
11. Albaum, H. G. och Umbreit, W. *Amer. J. Bot.* 30 (1943), 553.
12. Harrison, D. C. och Mellanby, E. *Biochem. J.* 33 (1939), 1660.
13. Mellanby, E. *A Story of Nutritional Research*, 1950, s. 214.
14. Hoff-Jørgensen, E. *Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Mat.-fys. Medd.* XXI, (1944), 7.
15. Harris, R. S. och Bunker, W. M. *J. Nutrition*, 9 (1935), 301.
16. Pedersen, J. G. A. *Beretn. fra Landökon. Försöks Lab. No. 193*, København, 1940, ref. Mellanby, E. *A Story of Nutritional Research*, s. 257.
17. Kurkela, R., Korhonen, E., Rossander, M. och Roine, P. *Maataloustieteellinen Aikakauskirja*, 25 (1953), 84.
18. Borgström, G. *Livsmedelsteknik*, 2 (1954), 8.

## Infrarödspektroskopiska undersökningar av tioligniner

(Infra-red Spectroscopic Studies on Thiolignins)

Förberedande meddelande

J. Johan Lindberg

Kemiska Institutet, Helsingfors Universitet

I samband med undersökningar rörande sulfatligninernas uppbyggnad och bildningsmekanism, som bedrivs vid Helsingfors Universitet har författaren provat att med infraröd-spektroskopi i området 2,5 — 15  $\mu$  erhålla kompletterande data för den rent organiskkemiska forskningen. Natriumkloridområdet medger blott begränsade möjligheter för observation av de för tioligninerna typiska svavelbindningarna (jfr t.ex. (1)). Inom detta spektralområde falla nämligen främst blott nyckelfrekvenserna för merkaptan-, sulfonsyra-, sulfon-, sulfoxid- samt tiofenbindningar. Bättre ställa sig dock möjligheterna för studium av t.ex. tioligninernas karbonyl- och karboxylgrupper samt benzenkärnans substitutionsförhållanden och olika hydroxylgrupper (jfr (2)).

*Experimentell metodik.* De spektroskopiska undersökningarna utfördes med en automatisk enkel-stråle spektrometer av märket Perkins Elmer modell 12 C. Prisma och fönster voro av natriumklorid. Beträffande apparatens uppställning och kalibrering samt övriga data se närmare (3) (4).

Ligninpreparaten undersöktes dels såsom c:a 10 viktsprocentiparaffinoljauspensioner med 0,5 mm natriumkloridceller, dels såsom filmer förångade ur dioxan- eller tetrahydrofuranlösningar på natriumkloridbitar samt dels såsom c:a 15 viktsprocentiga dioxanlösningar i 0,1 mm natriumkloridceller. Olika sätt att framställa filmerna prövades (jfr t.ex. även (5) (6)). Det bästa visade sig vara att torka natriumkloridbiten med den pådropade dioxanlösningen med en infraröd torkare. På detta sätt erhöles snabbt homogena filmer med slät yta (förfarandet har även rekommenderats av Brügel (7)).

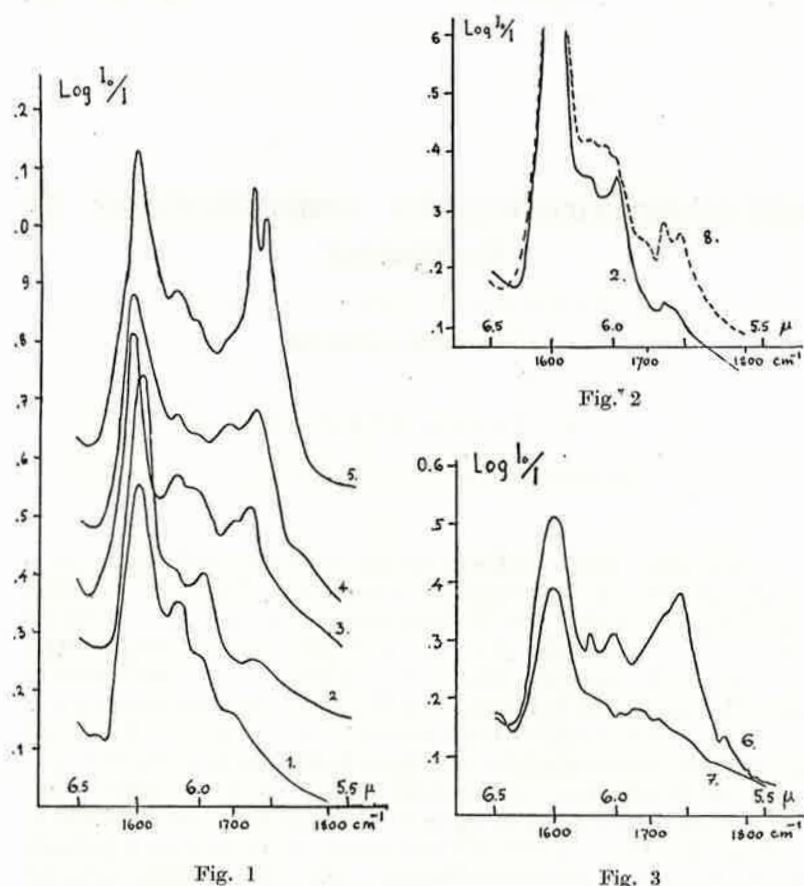


Fig. 1. Infraröda spektra i området 5,5—6,5 μ av tioligniner. Ca 15 viktsprocentiga dioxanlösningar, 0,1 mm natriumkloridcell. Varje kurvas grundlinje förskjuten 0,1 extinktionsenheter uppåt i förhållande till närmast föregående. Kurva, kok, ekvivalentvikt för starkt sura grupper enl. Ekman (18): 1) 1, —; 2) 2, 1855; 3) 3a, 1007; 4) 3b, 869; 5) 4, 794.

Fig. 2. Infrarött spektrum i området 5,5—6,5 μ av sulfidlignin från kok n:o 2; kurva 2 ursprunglig substans, kurva 8 efter kokning med 5 % NaOH-lösning 6 h vid 100°. Dioxanlösning, 0,1 mm natriumkloridcell.

Fig. 3. Infrarött spektrum av sulfatlignin från kok 3a, eterolöslig andel; kurva 6 ursprunglig substans, ekvivalentvikt för starkt sura grupper 733, kurva 7 p-toluididderivat av föregående, p-toluididekvivalentvikt 1015. Dioxanlösning, 0,1 mm natriumkloridcell. Koncentrationerna förhålla sig såsom 2 : 1.

För vätskespektren användes karbonylfri dioxan, som renats genom kokning under återlopp och destillering över natrium. Då utgångsprodukten var av synnerligen ren kvalitet, var kok-

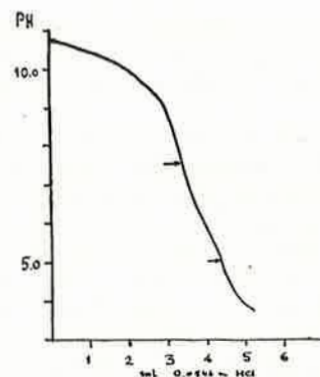


Fig. 4. Potentiometrisk titrering av saltsyrafritt sulfatlignin från kok 3a). Titreringen utfördes med HCl mot känt överskott av NaOH. 88,5 mg askfri, torrträkt substans. Ekvivalentvikten vid första inflexionspunkten (pH 7,5) 1065, andra inflexionspunktens (pH 5,0) ursprung okänt.

ning med saltsyra icke nödig (8). Vid uppmätningen av spektrerna bestämdes även absorptionskurvan för det rena lösningsmedlet. Ur de erhållna kurvorna beräknades punkt för punkt log I₀/I₁-kurvan för substansen. Det visade sig att man efter detta mycket lätt kunde frånräkna den ovidkommande bakgrundsabsorptionen. För paraffinoljauspensioner gav detta förfarande icke lika tillfredsställande resultat.

*Några försöksresultat.* Såsom undersökningsmaterial användes tioligniner, vilka isolerats genom följande kok på hartsfri, lufttorr granved: 1) Kok med till pH 7 fosfatbuffrad NaSH-lösning 6 h vid 80° (jfr (9)), 2) kok med till pH 8,5 fosfatbuffrad NaSH-lösning 18 h vid 100° (jfr (10)), 3a), 3b) tvåstegs sulfatkok med vitlut av 30 % sulfiditet och 15 % alkaliförhållande (jfr (11) (10)), först 6 h vid 100°, därpå efter avfiltrering av svartluten, tvättning och torkning av massan, kok med ny vitlut 6 h vid 170°. För jämförelse undersöktes även 4) svartlut från Enso-Gutzeits fabriker, Kotka.

Tioligninet från kok 1) isolerades och preparerades på sätt som tidigare beskrivits (jfr (9)). Tioligninet från kok 2) erhöles efter avfiltrering av svartluten och torkning av massan, genom extrahering av denna med 75 % alkohol. Extraktet indunstades och torkades i vakuum. Tioligninerna från koken 3a), 3b) och 4) isolerades på vanligt sätt genom ansyrning av den avfiltrerade svartluten till pH 3 med saltsyra (utspädningsförhållande 1:1) och avfiltrering av det utfälda ligninet, som därpå tvättades med vatten och torkades. Före spektroskoperingen tvättades ligninerna ytterligare till fullständig saltsyrafrihet med 30° vatten eller extraherades med peroxidfri eter till fullständig

eterolöslighet samt torkades därpå i vakuum över svavelsyra. Även undersöktes tioligninfraktioner från kok 3a), vilka uppdelats genom successiv utskakning av ligninet med propanol- och sodalösningar.

För de propanol- och sodalösliga fraktionerna av tiolignin från kok 3a) samt tekniskt sulfatlignin, vilka undersöktes såsom filmer förångade ur dioxanlösning kunde följande absorptionsband i området 2,5—15  $\mu$  observeras (enheten är  $\text{cm}^{-1}$ , och noggrannheten i området 1 800—700  $\text{cm}^{-1} \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  samt 4 000—2 000  $\text{cm}^{-1}$  c:a  $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$ ): 3 420, 2 940, 2 860, 1 722, 1 667, 1 602, 1 517, 1 461, 1 431, 1 369, (1 294), 1 263, 1 215, 1 148, 1 111, 1 075, 1 044, 1 031, 914, 892, 873, 855, 829, 817, 734, 721. Jones har för native lignin enligt Brauns från gran (black spruce) (12) uppmätt följande absorptionsband i samma område: 3 350, 2 900, 2 830, 2 730, 2 680, (1 710—1 720), 1 663, 1 598, 1 559, 1 512, 1 454, 1 425, 1 367, 1 332, 1 269, 1 256, 1 224, 1 139, 1 122, 1 085, 1 034, 918, 890, 871, 823, 770, 740. Överensstämmelsen med föregående värden är förvånande god, speciellt då Jones värden delvis erhållits med Nujol-suspensioner. Man ser härav att tioligninernas grundstruktur på det stora hela överensstämmer med native lignins. Speciellt anmärkningsvärd är 1722-bandets stora intensitet i sulfatlignin. I native lignin är detta synnerligen svagt representerat. Förekomsten av detta absorptionsband tyder på närvaron av okonjugerade karbonyl- eller karboxylgrupper (13).

Genom att oxidera det med dimetylsulfat metylerade sulfatligninet från kok 3a) med väteperoxid vid 50° eller med permanganat vid rumstemperatur erhöles en viss förstärkning av banden 1 044, 1 148 och 1 215  $\text{cm}^{-1}$  samt ett nytt band vid 1 162  $\text{cm}^{-1}$ . Detta kunde möjligen antyda bildningen av sulfoxid- och sulfongrupper (14), men kan även förklaras såsom en följd av en delvis skeende demetylering samt bildning av nya hydroxylgrupper (15). Man kunde nämligen samtidigt observera en förstärkning av det genom metylering försvagade hydroxylbandet området 3 420  $\text{cm}^{-1}$ . Tioligninet innehöll ursprungligen 9,2 % svavel.

I dioxanlösning uppvisa tioligninerna i området 1 600—1 730  $\text{cm}^{-1}$  fem tydliga absorptionsband vid 1 600, 1 640, 1 665, 1 700 samt 1 720  $\text{cm}^{-1}$ . Det förstnämnda bandet vars intensitet till en viss grad synes vara konstant från substans till skrikskrives allmänt benzenkärnans grundsvängningar (16). Enligt Hergert och Kurth (17) förorsakas bandet vid 1 665  $\text{cm}^{-1}$  av med benzenkärnan konjugerade aldehydgrupper samt bandet vid 1 700  $\text{cm}^{-1}$  av ketokarbonylgrupper. Speciellt bandet vid 1 720  $\text{cm}^{-1}$  synes hos tioligninerna öka med alkaliteten och temperaturen hos koket (jfr fig. 1 och 2). Intensiteten synes vidare stå i en viss relation till de ekvivalentvikter för tioligninernas starkt sura

grupper, som erhållits av Ekman (18) samt av författaren genom potentiometrisk titrering av tioligninernas natriumsalter (se fig. 3). Då bandet även försvinner i *p*-toluididderivat av sulfatlignin från kok 3a) (jfr fig. 4) synes det icke osannolikt att bandet huvudsakligen förorsakas av i tioligninerna förekommande karboxylgrupper. 1 640  $\text{cm}^{-1}$ -bandets natur är ännu okänd, men positionen motsvarar den för t.ex. chelatbildande karboxylgrupper eller konjugerade dubbelbindningars nyckelfrekvenser ((19) samt jfr därmed (20) (21)).

#### Summary

The infra-red spectra of thiolignins from sulfate and sodium hydrosulfide digestions were studied in the 2,5—15  $\mu$  region. These spectra were compared with that of Brauns native black spruce lignin and found to be very similar.

By oxidation of methylated thiolignin from a 100° sulfate digestion, with hydrogenperoxide at 50° or with permanganate at roomtemperature a strengthening of the 1 044, 1 148, 1 215 and 3 420 bands and a new band at 1 162  $\text{cm}^{-1}$  was observed.

A comparison of thiolignins obtained under different conditions shows that the intensity of the band in the 1 720  $\text{cm}^{-1}$  range increase with increasing temperature and pH of the digestion. Studies on *p*-toluidide derivatives seems to indicate that the 1 720  $\text{cm}^{-1}$  band to a great extent is of carboxyl origin.

#### Litteratur

1. W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Darmstadt (1954).
2. L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London (1954).
3. P. Hirsjärvi, Ann. Acad. Sci. Fennicae. Ser. A II 45 (1952) 1.
4. P. Hirsjärvi, Acta Chem. Scand. 8 (1954) 12.
5. H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson och J. R. Dangle: Infra-red Determination of Organic Structures, New York (1949).
6. K. Freudenberg et al., Chem. Ber. 83 (1950) 533.
7. Loc. cit. (1) sid. 193.
8. K. Hess och H. Frahm, Chem. Ber. 71 (1938) 2627.
9. T. Enkvist och B. Alfredsson, Svensk Papperstidn. 54 (1951) 185.
10. J. J. Lindberg och T. Enkvist, Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math. XVII 4, (1953).
11. E. Häggglund, Chemistry of Wood, (1951) 478.
12. E. J. Jones, TAPPI 32, (1949) 167.
13. Loc. cit. (2) sid. 114, 140.
14. Loc. cit. (2) sid. 295, 297.
15. Loc. cit. (2) sid. 84.
16. Loc. cit. (2) sid. 60.
17. H. L. Hergert och E. F. Kurth, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1622.
18. K. Ekman, Licentiatavhandling, Helsingfors (1954).
19. Loc. cit. (2) sid. 124, 36.
20. T. Enkvist, Suomen Kemistilehti. A 25 (1952) 77.
21. J. Lindberg, K. Hästbacka och T. Enkvist, Finska Kem. Samf. Medd. (1953) 25.

## Något om ligninforskningens möjligheter\*

(Something about the Possibilities of Lignin Research)

Terje Enkvist

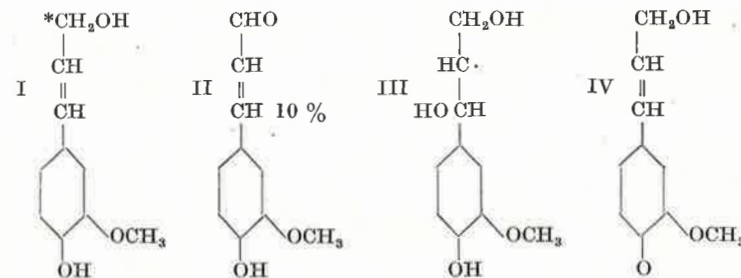
Helsingfors Universitet, kemiska institutet

Här i Finland behöver det knappast betonas vilka ofantliga mängder hittills outnyttjat organiskt råmaterial som står till förfogande i form av lignin. Enbart Finlands sulfitecellulosa-fabriker släpper årligen ut i vattendragen ligninsubstans i en mängd av storleksordningen 800 miljoner kg och mängden lignin i multnande skogsavfall och i halm är säkert ännu större. Emellertid håller sulfitindustrin på med en revolution beträffande avlutarna: vakuum-indunstning och förbränning införs inte bara i Sverige utan också hos oss. Det lär vara möjligt att inom ca 10 år huvuddelen av Finlands sulfitavlutlar kommer att utnyttjas på detta sätt. Förbränningen torde innebära en stor inbesparing av importerat bränsle och kan väntas i stort sett göra slut på den bekymmersamma föroreningen av vattendragen genom sulfitavlutarna. Sulfitspriten torde också bli väsentligt billigare. Allt detta är mycket glädjande. Å andra sidan får forskare och eventuella företagare på ligninområdet vid sina kostnadskalkyler räkna med att lignosulfonsyran i sulfitavluten inte mer är en gratis eller nästan gratis råvara. Den blir värd den mängd bränsle som den ersätter. Detsamma gäller sedan länge ligninet i sulfatcellulosaindustrins svartlutlar, som redan nu indunstas och förbrännes.

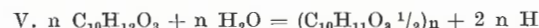
Jag skall först med några formler ge en glimt av de senaste diskussionerna om ligninets struktur. Sedan skall jag beröra frågan om kemisk utvinning av nyttiga produkter ur lignin.

Redan för ca 80 år sedan fastställde Tiemann, att koniferinet, som förekommer i saften i barrträdens kambium, är en glykosid av koniferylalkohol (formel I), och han förmodade ett samband mellan koniferylalkohol och den aromatiska andelen av veden (1). Peter Klason i Stockholm (2) antog, att granvedslignin är uppbyggt ur koniferylalkohol och även ur koniferylaldehyd (II) (3).

\* I huvudsak enligt ett föredrag hållet vid Kemistdagarna i Helsingfors 21.1.1955



Koniferylalkohol    Koniferylaldehyd

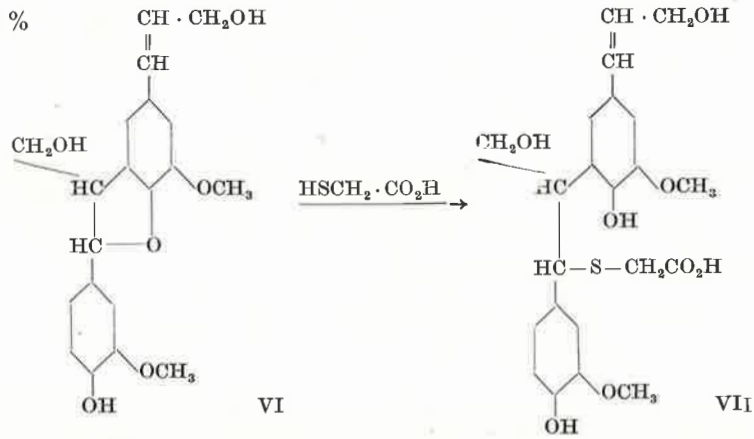


Koniferylalkohol                      Lignin

Den moderna forskningen ger Klason rätt. Världens främsta ligninforskare, Karl Freudenberg i Heidelberg, har bl.a. på basen av försök med koniferin innehållande radioaktivt kol ( $\text{C}^{14}$ ) vid den med en asterisk märkta kolatomen i formel I (4), kommit till, att ligninet bildas ur koniferinet. Detta spaltas först i glukos och koniferylalkohol under inverkan av i kambium förekommande glykosidas (4, 5) varefter det sker dehydrering av koniferylalkohol under inverkan av luft och oxiderande enzym (fenolredoxidas). Det sista stadiet är en spontan och oordnad polymerisation och vattenanlagring av de bildade radikalerna (t.ex. III och IV (6)) till lignin. I viss mån kan det också under inverkan av de fria radikalerna ske enkel polymerisation av koniferylalkohol och dess omvandlingsprodukter. Bruttoförloppet kunde i grova drag uttryckas med reaktionslikheten V (7). Freudenberg har också lyckats syntetisera ett slags konstlignin in vitro ur koniferylalkohol genom inverkan av en fenol-redoxidas isolerad ur champignoner (8). Om man avbryter reaktionen i tid kan man få fram en del mellanprodukter, dimerer, som Freudenberg bestämt strukturen för och också isolerat genom papperskromatografering av saften från vedens kambium (5). Formlerna VI, VIII och X visar strukturer och mängder för dessa dimerer enligt Freudenbergs senaste uppgifter (9, 10).

Dehydro-dikoniferylalkoholen (VI) med sin fenylikumarstruktur och fenoleterbindning representerar närmast den grunduppfattning, som Freudenberg själv tidigare haft om ligninets byggnadsenheter (11). Svenska forskare har ofta varit av annan mening. Den andra dimeren dl-pinoresinolen (VIII) med sina alifatiska eterbindningar och sin binding direkt mellan  $\beta$ -kolatomerna i sidokeden representerar på sätt och vis Holger Erdtmans i Stockholm teorier (12). Pinoresinol sipprar som bekant ut ur skadade granstammar (13), men det är anmärk-

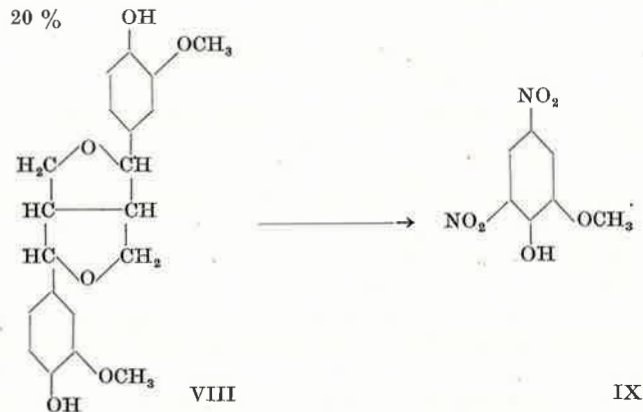
Dehydro-dikoniferylalkohol  
50 %



ningsvärt, att denna pinoresinol är optiskt aktiv, medan den som Freudenberg funnit i kambium är den racemiska formen. — Om den tredje dimeren förmodade Freudenberg först att den skulle ha strukturen av en pinoresinol, där den ena eller båda etergrupperna vore hydrolyserade (14, jfr 15), och inginge i en mängd om 40 %, men anger nu (10) strukturen som guajacyl-glycerol-koniferyleter (X) och mängden som endast 15 % (9). Strukturen X motsvarar tämligen väl svenskarna Adlers och Lindgrens hypoteser (17), som ursprungligen bygger på arbeten av Bror Holmberg i Stockholm (18). Tillsammans med dimererna förekommer även en fjärde substans i jämförelsevis ringa mängd — det har varit tal om 10 % (5) — och Freudenberg uppger numera att, denna substans är identisk med koniferylaldehyd

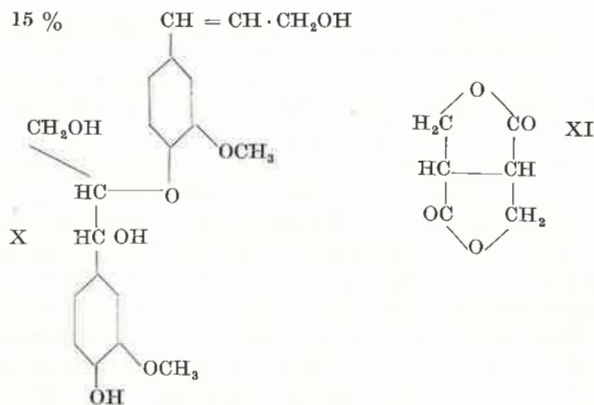
Pinoresinol

Dinitroguajakol



(formel II) (10). Det ser alltså ut som om naturen och Freudenberg skulle ha fördelat dimerernas strukturer på ett diplomatiskt sätt mellan anhängarna av de tre olika teorierna. Enligt Adler och Lindgren och tidigare Bror Holmberg är det främst substituerade benzyllkohol- och benzyletergrupper, som reagerar vid sulfittkok, så att det kommer in sulfonsyregrepper och ligninet går i lösning; undert. har framlagt motsvarande uppfattning rörande sulfattkoket (19). Freudenberg, som tidigare velat förklara reaktionen vid sulfittkoket som en uppsplättning av fenylkumaraningar av den typ som ingår i formel I under bildning av fri fenolhydroxyl (20, 21), medger numera, att pinoresinol (formel VIII) och guajacyl-glycerol-koniferyletergrupper (formel X) vid sulfittkok reagerar snabbare än fenylkumaraningen, vilken spaltas först vid förlängd kokning (10). Detta vore orsaken till, att olika forskare funnit så olika halter av fri fenolhydroxyl i lignin, varierande från ca 0,6 till 0,1 per benzenkärna. Alla dessa resultat är ytterst intressanta, men man vågar knappast ännu medge, att Freudenberg har rätt, när han säger, att de väsentliga företeelserna i ligninkemin är »widerspruchsfrei erklärt» (10).

Det har på senaste tid kommit fram flere nya metoder att påvisa bestämda grupper i lignin. Jag nämner här blott i förbigående diazoteringsmetoden (22), för vilken det ej ännu föreligger publicerade resultat angående tillämpning på lignin, men väl på pinoresinol (23), och vidare kinonmetid- (24) och kinonmonoklorimid-metoderna (25), med vars hjälp man påvisat och också kunnat kvantitativt bestämma p-hydroxy-benzylalkohol- och p-hydroxybenzyletergrupper, sådana som de förutsätts av Adlers och Lindgrens teorier. Dessa resultat går väl ihop med också Freudenbergs senaste uppfattning. Annat ser det ut att vara med resultaten av en ny, enkel, men intressant reaktion, som docent Gustafsson och licentiat Andersen vid Centrallaboratorium i Helsingfors fick fram senaste vår och som dr Gustafsson berättade om vid Finska Kemistsamfundets novembermöte 1954 (26). Det är oxidation med hjälp av salpetersyra löst i eter. Denna reaktion åstadkommer avspaltning av syrehaltiga sidokedjor, både i 1- och 5-ställning, som ersätts med nitrogrupper; vanliga alkyler eller aryler ersätts däremot inte. Det uppkommer dinitroguajakol (formel IX), och det i utbyten som med enkla modellsubstanser t.ex. pinoresinol stiger till ca 50 % av det teoretiska. Olika slag av barrvedslignin ger däremot vanligen endast ca 2 % dinitroguajakol. Detta tyder på att ligninet skulle innehålla mycket mindre pinoresinolradikaler än vad som förekommer bland Freudenbergs dimerer. I detta sammanhang kan nämnas, att Freudenberg själv förgäves försökt direkt påvisa pinoresinol-komponenten i granvedslignin. Utgångspunkten var Erdtmans och Gripenbergs (27) nedbryt-



Guajacylglycerol-koniferyleter

ning av benzenkärnorna i pinoresinol så att endast det alicykliska mittpartiet blir kvar i form av dilaktonen XI. Försök att på motsvarande sätt få samma dilaktion ur granvedslignin misslyckades (5). Freudenberg framhåller, att det dehydreringspolymerat man får vid inverkan av fenolredoxidas på pinoresinol ej heller ger dilaktonen ifråga, och han antar, att det alicykliska mittpartiet angripes på något ställe vid fortsatt dehydrering av pinoresinol.

Ett allvarligt angrepp riktades nyligen mot Freudenberg's teorier av Gierer, Lindgren och Mikawa i Stockholm (16) på basen av följande resonemang: Ett fenylkumaranderivat sådant som dehydrodikoniferylalkohol (formel VI) bör enligt vad bl.a. Freudenberg med medarbetare själv påvisat (21, 28) reagera med det av Bror Holmberg i Stockholm införda ligninreagenset tioglykolsyra under bildning av VII. Under uppspjälkning av ringen bör det bildas en ny fri fenolhydroxyl för varje införd svavelatom. Gunhild Aulin-Erdtman i Stockholm (29 jfr 30) har undersökt en lignintioglykolsyra, för vilken hon kommit till att den har nästan en hel gramatom svavel, men däremot endast ca en sjundedels gramekvivalent fenolhydroxyl för varje g-ekvivalent metoxyl. Denna uppgift bygger på studium av rödförskjutningen av absorptionsmaximum i ultraviolettspektrum mot längre våglängder vid tillsats av alkali, den s.k. rödförskjutningen. Enligt spektrum har det lignin, som enligt F. E. Brauns (31) kan lösas ut ur ved med alkohol och sannolikt också det ursprungliga ligninet (protoligninet) i veden redan före behandling med tioglykolsyra minst lika mycket eller mer fenolhydroxyl än lignintioglykolsyra. Om den spektroskopiska metoden verkligen ger rätta resultat, skulle detta därför betyda, att lignin knappast alls kunde innehålla fenylkumaranenheter,

medan Freudenberg säger att ca 50 % av mellanprodukterna, dimererna, är sådana. Också om man kunde tänka sig, att en del av dessa enheter skulle spaltas upp eller annars förändras under kondensationen av dimererna till lignin så är skillnaden mellan de båda uppfattningarna dock mycket stor. Vad som är sant i Göteborg och Stockholm är bara dåligt skämt i Heidelberg! Det avgörande argumentet är bestämning av halten fenolhydroxyl och detta gäller inte bara lignintioglykolsyra utan också frågan om hur det går till när dimererna kondenseras vidare till lignin. Försvinner det fenolhydroxyl vid dessa vidare kondensationer eller inte? Man kan tänka sig att dimererna förenas under företring av fenolhydroxylerna, men man kan också föreställa sig dehydreringar, kondensationer och polymerisationer av annat slag.

Gunhild Aulin-Erdtman är i sin senaste publikation i september (30) mycket säker på att hennes spektroskopiska metod att bestämma fenolhydroxyl är den enda riktiga. Nyligen har lic. Johan Lindberg tillsammans med undertecknad (32) publicerat några iakttagelser, enligt vilka metoden inte ger resultat i en del fall där fenolhydroxylen bildat en kelatring med en karboxyl i ortoställning. Sålunda ger ortovanillinsyra liksom inte heller salicylsyra någon rödförskjutning. Detta betyder ännu inte så mycket för lignin, enär försiktigt behandlade ligninpreparat inte bör innehålla karboxyl, allra minst i ortoställning. Men det finns också andra fall, där fenolhydroxyl i en del avseenden förlorat sin reaktionsförmåga, t.ex. på grund av steriskt hinder av närbelägna grupper (33, 34). Det är kanske svårt att garantera, att fenolhydroxyl i en tredimensionell polymer som lignin inte kunde vara steriskt hindrade eller genom vätebryggor eller andra skäl förhindrade att ge rödförskjutning. Freudenberg med medarbetare har vid bestämningar av fenolhydroxyl med klorkolsyreester (5) eller med dinitrofluorbenzen enligt Sanger (35) både i alkohollösligt lignin enligt Brauns och i lignosulfonsyra kommit till halter av fenolhydroxyl om ca 2,7—3,2 ekvivalenter per g (5), medan Aulin-Erdtman för liknande och andra ligninpreparat anger varierande, men mestadels betydligt lägre värden, ca 0,4—1,6 ekvivalenter per g (30). Goldsmith (36), som använt samma spektroskopiska metod som Aulin-Erdtman, kommer för sin del till värden om ca 1,2—2,6 ekvivalenter per g. Hos oss har magister Kurt Ekman senaste höst i sitt licentiatarbete redogjort för försök med uppvärmning av ligninpreparat med starkt utspädda bariumhydroxidlösningar resp. med kalciumacetatlösning, ett slags jonbytesmetod som föreslagits av Kucharenko (38). Enligt vad Ekman kommit till förefaller det sannolikt, att förbrukningen av bariumhydroxid inte i väsentlig grad beror på fysikalisk adsorption utan verkligen är ett mått på totalhalten sura grupper i ligninet, medan den mängd ättiksyra som frigörs

ur kalciumacetatet torde vara ett mått på halten karboxyl. Tabell 1 ger en del av Ekman's värden. Om man antar att varje sur grupp förbrukat endast en ekvivalent bariumhydroxid, så kommer man t.ex. för Brauns' lignin till ett värde som ligger mellan de värden som Aulin-Erdtman och Freudenberg's medarbetare fått, men dock närmare de Freudenberg'ska. Saltsyreligninet ger enligt Ekman nästan samma värde som Brauns' lignin, medan sulfatligninet tydligen har en mycket högre halt av sura grupper.

Tabell 1. Förbrukad Ba(OH)<sub>2</sub> resp. ur kalciumacetat frigjord ättiksyra, g-ekvival. 10<sup>-3</sup>/g

	Ba(OH) <sub>2</sub> - absorpt.	Ca- acetatreakt. (karboxyl?)	Differens (fenol-OH?)
Nativt lignin enligt Brauns	3,09	0,80	2,29
HCl-lignin	2,62	0,37	2,25
Sulfatlignin, 100°-kok	4,48	0,99	3,49
» 170° »	4,88	1,15	3,73
Soda-(NaOH-)lignin, 100°-kok	3,60	1,10	2,50
—»— 170° »	4,09	0,71	3,38
Sulfatlignin, tekn., råprod.	4,95	1,26	3,69
» » renat	5,49	0,25	5,24
NaSH-lignin, 100°, pH 8,5	3,06	0,54	2,52
Do, digererat med NaOH vid 100°	3,25	0,69	2,56
» » » » 160°	3,51	1,07	2,44
Massa från sulfatkok, 100°-kok	1,06	0,21	0,85
» » » 170° »	0,58	0,09	0,49
Massa från NaSH-kok	0,93	0,89	0,04

Jag får kanske här fästa uppmärksamheten vid att dessa bestämningar innebär att sulfatligninet förmår binda betydliga mängder bariumhydroxid och andra jordalkalier. Sulfatligninet är på sätt och vis en billig fenolisk katjonväxlare med ganska hög kapacitet. Det är icke uteslutet att detta kunde tekniskt utnyttjas t.ex. för att avlägsna kalcium- och magnesiumjoner ur vatten av olika slag. T.ex. ur havsvatten faller vissa slag av sulfatlignin faktiskt en del magnesium och kalcium. Arbetet med detta fortsättes, och likaså studeras användbarheten av Kucharenko-metoden och andra förfaranden genom prövning med modellsubstanser av känd sammansättning m.m. I varje fall borde metoden ge en enkel möjlighet att jämföra liknande ligninpreparat och också massor med varandra. Man kan t.ex. ur tabellen utläsa, att det inte synes frigöras nya fenolhydroxylter då man kokar tiolignin med natronlut. Detta är av intresse för sulfatkokets kemi. Lic. Lindberg har utgående från iakttagelser och försök av mag. Rabbe Laurén använt också en annan bestämningsmetod för fenolhydroxyl, nämligen kolorimetrisk bestämning med Folin-Denis' reagens, en fosforvolfram-

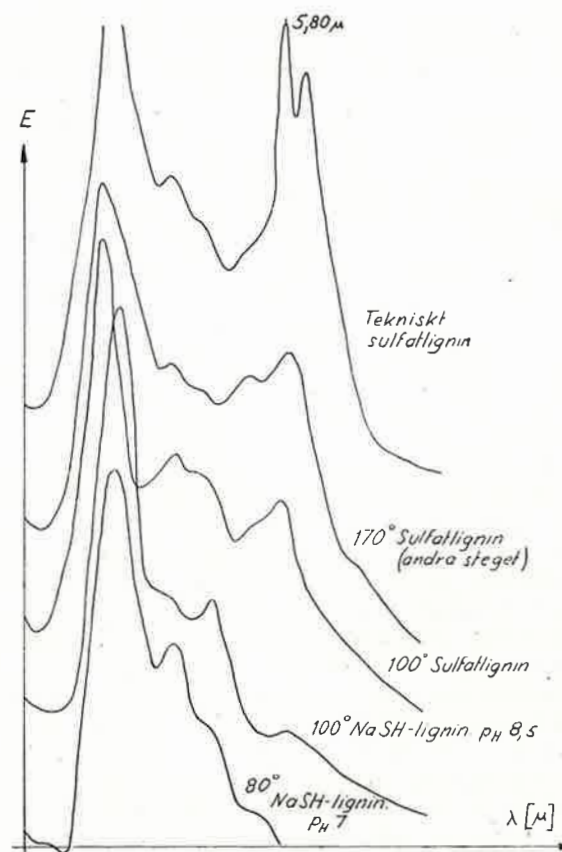
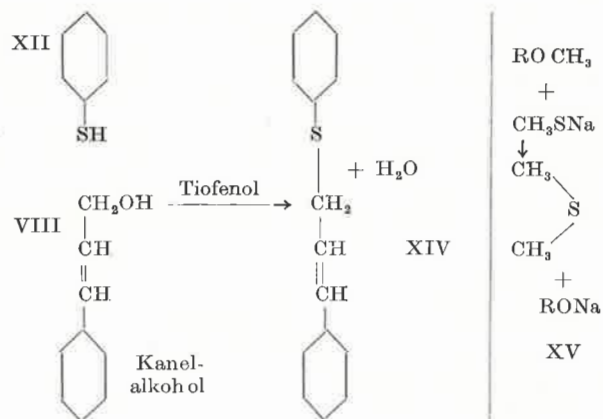


Fig. 1. Infrarött-spektra för olika tioligniner

molybdatlösning (38), som ger blåfärgning med fenolhydroxyl (jfr 39). Dessa försök har tillsvidare gjorts främst på en del eterlösliga, genom papperskromatografering isolerade nedbrytningsprodukter av tiolignin.

Speciella möjligheter att få inblick i ligninets struktur erbjuder de infraröda spektra, som lic. Lindberg också håller på med och som är betydligt rikare på detaljer än ultraviolettspektra. Tolkningen av de många maxima påminner något om tolkningen av chifferskrift eller av hieroglyfer. En glimt av vad man kan få fram på detta område visar fig. 1. Det gäller här närmast ett maximum vid ca 5,5 μ, som Lindberg anser härröra från karboxyl. Ett av hans skäl är att maximumet försvinner när substansen överföres i toluolid. Vi ser hur detta maximum praktiskt taget saknas



i försiktigt framställda tioligniner, men vid ju högre temperatur och i ju starkare alkalisk lösning tioligninet eller sulfatligninet framställts, desto högre reser sig karboxyltoppen.

Mikawa o. Lindgren i Stockholm (16) har kommit till att också omättade alkoholgrupper i ligninet av det slag som ingår i både koniferyl- och kanelalkohol kunde reagera med bisulfit vid sulfatkoket. Bisulfiten skulle då adderas till dubbelbindningen. I detta sammanhang kan jag nämna en iakttagelse, som gjordes av stud. Lonkila under hans specialarbete. Han försökte framställa modellsubstanser för tiolignin bl.a. genom att låta föreningar med dubbelbindning reagera med merkaptaner i solljus. När han sammanförde tiofenol (XII) och kanelalkohol (XIII) gick reaktionen på ett oväntat sätt. I stället för direkt addition till dubbelbindningen fick han grumling och vattenavspaltning och det bildades en kristalliserad förening vars analysdata stämmer för formeln XIV. Föreningen bör ha kvar sin etylenbindning, men den reducerar inte permanganat vid rums-temperatur vid det vanliga Baeyerska provet. Detta öppnar flere perspektiv. Dels antyder det att en kanelalkoholgrupp kan reagera också med sulfidsvavel så att den förmodligen kan bidra till att bilda tiolignin vid sulfatkoket. Vidare antydes, att en dubbelbindning mellan svavel och benzenkärna förmodligen på grund av konjugation kan förbli s.a.s. dold, utan att ge de vanliga reaktionerna. Det råder mycken osäkerhet om i vilken utsträckning lignin innehåller dubbelbindningar i sidokedjan. Lonkilas iakttagelse kanske tyder på att det kan finnas fler dubbelbindningar där än man trott. Också denna fråga studeras vidare, närmast av mag. Camilla Juslén.

Jag kommer nu till frågan om möjligheterna att på kemisk väg få nyttiga produkter ur en substans med sådan struktur som lignin.

Då det gäller att tekniskt-kemiskt utnyttja ett material, brukar första stadiet vara att använda åtminstone huvuddelen av materialet som sådant, möjligen efter grov rening eller annan behandling med enkla medel. Det andra stadiet är att man utför en grov kemisk uppdelning och använder fraktionerna skilt för sig. I tredje stadiet slutligen isolerar man ur råfraktionerna rena kemiska föreningar och använder dem sedan som sådana eller som utgångsmaterial för synteser av olika slag. Ju mer tekniken utvecklas och kvalitetsanspråken stiger, desto viktigare blir detta tredje stadium, framställningen av rena substanser.

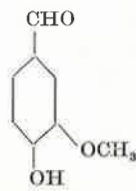
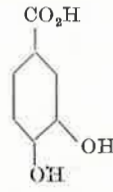
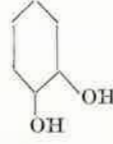
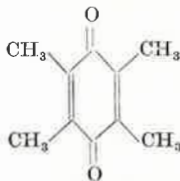
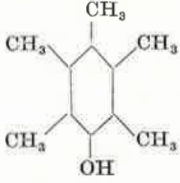
Lignin som råprodukt eller endast grovt renat har funnit användning för en rad ändamål, men i mängder, som spelar en underordnad roll jämfört med tillgången. Som exempel kan nämnas, att alkalilignin visat sig vara utmärkt som fyllnadsmedel i negativa plattor i blyackumulatorer, som då fungerar bättre i köld (40). Ligninpreparat ur sulfitavlut användas som tillsats till Portland-cement (40), som lim och bindmedel för linoleum, som emulgatorer för asfaltemulsioner, leror, gips och carbon black, d.v.s. sot, i kautschukindustrin m.m. (40, 41). I viss utsträckning ersätter man också sotet i kautschukindustrin med sulfatlignin, som då tillsättes redan till latexen (42). Intressant är också användningen av sulfatlignin eller annat alkalilignin som bindmedel i den s.k. arboriten (43), ett laminatmaterial av enklare fibrer med lignin som sammanfogande substans. Den är ett slags syntetiskt trä, som inte spricker och sväller som vanligt trä och användes till dörrar och panel. Arboriten fabriceras utom i Amerika numera också i Sverige (44). — Särskilt under kriget arbetades det mycket med att använda lignosulfonsurt natrium framställd ur sulfitavlut som garvmedel. Denna substans upptages verkligen i stora mängder av hudarnas protein, men verklig genomgarvning och tillräcklig höjning av skrumplingstemperaturen åstadkommes ej (45), förmodligen bl.a. på grund av att halten fenolhydroxyl i lignosulfonsyra är låg. I sulfatlignin finnes det mer fenolhydroxyl och det har också tagits ut patent för vid Svenska Träforskningsinstitutet utförda arbeten att framställa garvämnen genom sulfonering av sulfatlignin (46). Ligninet från den nya Sivola-Cellulosakokningsprocessen (47), som är ett slags mellanting mellan sulfit- och sulfatkok, bör redan i princip ha vissa möjligheter som garvämne. Försök, som utförts av stud. Nuutinen vid hans pågående specialarbete vid Kemicum i Helsingfors synes visa, att detta slags lignin upptas av hudprotein. Det har på olika håll gjorts en hel del arbete med att t.ex. genom lämplig alkalibehandling ge lignosulfonsyra bättre garvämnesegenskaper (48), men detta är inte alldeles lätt. I varje fall är denna användningsmöjlighet för lignin värd stor uppmärksamhet, ty garvämnen behövs i

ofantliga kvantiteter och det väntas snart bli brist på naturliga sådana i världen, på grund av att Quebracho-träden i Sydamerikas skogar håller på att utrotas.

Likaledes under kriget och även tidigare arbetade man med och använde verkligen lignin, främst alkali- eller sulfatlignin, som beståndsdelar av fenoplaster särskilt i Italien (49) men också bl.a. vid Sarvis i Tammerfors. Alkalilignin innehåller ju benzenkärnor med fenolhydroxyl så att möjligheter till reaktion under bildning av bakelit finns. Svårigheten är här ligninets halt av metoxyl, som blockerar en del av de reaktionskraftiga ställena. Ligninet har därför en benägenhet att reagera alltför långsamt eller ofullständigt vid härdningen. Om härdningstiden stiger t.ex. från två till fem minuter genom att använda lignin i stället för kresol, så betyder det, att samma maskin kan producera kanske bara hälften så mycket per arbetsdag. Sommaren 1953 höll italienaren Sorgato ett föredrag vid den träkemiska kongressen i Stockholm (50), där han framhöll, att om man behandlar ligninet försiktigt under fabrikationens förstadier så att det i någon mån nedbrytes men behåller fenolhydroxylerna, så kan man få det att reagera lika fort som vanlig kresol m.fl. bakelitråvaror vid pressningen (jfr 51). Stud. Paavo Mäkelä här i Helsingfors gjorde sedan under sitt specialarbete en rad försök enligt dessa riktlinjer och det lyckades verkligen att få härdning till stånd på 1 à 2 minuter. Några av Mäkeläs prov verkar helt skapliga, andra åter blev alltför spröda eller hade buktiga ytor. Ett jämförelsevis vällyckat provstycke gjordes på lika delar trämjöl och formalinbehandlat sulfatlignin och innehåller dessutom 3 % äkta fenolformaldehydharts, 0,5 % MgO, 0,25 % zinkstearat och 0,63 % talloljebleck, alltså i huvudsak substanser ur trä. En avigsida med dessa presspulver är att ligninpulvret är mycket lätt och därmed skrymmande och värmeisolerande samt benäget att vid pressningen utveckla gaser. Förmodligen skulle sådana material dock kunna användas som nödfallsprodukt i kristider. Man bör dock kunna komma till absolut förstklassiga produkter ur lignin blott det lyckas att spalta metoxylerna på lämpligt sätt.

Som känt är det ingalunda omöjligt att framställa fullkomligt rena föreningar ur lignin och det i icke obetydliga utbyten. De kanske viktigaste hittills utredda möjligheterna framgår av tabell 2. Alla dessa renframställningar har sina vanskligheter. Vanillinet ur sulfitavlut är visserligen både renare och hälften billigare än vanillinet ur vanilj eller eugenol men ändå såpass dyrt att det ej lönar sig att använda annat än som krydda, för vilket ändamål åtgången i det glace-ätande Amerika visserligen är ofantlig. Vid vanillinfabrikationen ur sulfitavlut vid Marathon Corp. i U.S.A. går det åt ca 60 kg natriumhydroxid för varje kg vanillin. Fabrikationen har blivit lönande tack vare att man som

Tabell 2

Namn	Formel	Metod	Utbyte, %	Framställn.
Vanillin		Tryckupphetn. av liginosulfonsurt Na + NaOH o. luft	Ca 6	Full skala vid åtm. 3 fabriker i Amerika o. Tyskland
Protokatekusyra		Smält. av liginosulfonsyra l. saltsyrelignin med KOH	19	Laboratorieförsök av Heuser o. Winswold 1923 (52)
Pyrokatekol		—	9, alternativt 23	—
Durokinon		← CrO <sub>3</sub>		
Pentametylfenol		Tryckupphetn. (700 atm.) av med kalk desulfonerad liginosulfonsyra + CH <sub>3</sub> OH	Råprod. 19, någorlunda ren 7	Halvtekniska försök av ing. Monnberg, Rauma 1949 (53)

biprodukter utvinns delvis desulfonerat lignin, som kan användas som utmärkta emulgatorer bl.a. vid borning i oljeindustrin och för att förhindra pannsten i ångpannor. Ätminstone vid laboratorieförsök har man också nått goda resultat med tillsättning av dem till kautschuk och till garvämnen.

Vid kalismältningen till pyrokatekol använde Heuser och Winswold (52) ca 40 g kaliumhydroxid för att få fram ett g pyrokatekol. Sistnämnda substans torde vara ett mycket reaktionskraftigt utgångsmaterial för plaster, men det har att konkurrera med billigare fenoler ur stenkolstjärnan. I fråga om ingenjör Monnbergs intressanta framställning av pentametylfenol (53) kan en skeptiker kanske invända att nästan hälften av kolatomerna tillförts med den tillsatta metanolen och att efterfrågan på slutprodukterna torde vara osäker.

Av de givna exemplen torde ha framgått, att man än så länge knappast kan tänka sig att lösa ligninet gåta ur teknisk-ekonomisk synpunkt genom att försöka ur ligninet utvinna en enda kemisk förening. Det är dyrt och svårt att så att säga med våld komma till en enda produkt i högt utbyte och antalet kemiska föreningar som kunde komma i fråga är begränsat. Också om man lyckas återstår problemet att finna avsättning för de ofantliga mängder man kunde producera. Ingen skulle väl drömma om att t.ex. starta en industri som skulle utnyttja stenkoltjärna bara genom att framställa naftalin eller petroleum bara genom att renframställa hexan. Man kan förmoda, att utvecklingen bör och kommer att gå en annan väg. Det gäller att söka efter möjligast enkla och billiga förfaranden att bryta ned ligninet till ett betydande antal föreningar. Dessa förfaranden bör passa in som naturliga mellanled i cellulosaökningen, någonstans i samband med indunstningen och förbränningen av avlutarna. Av produkterna kommer man att taga ut några i ren form, än de ena och än de andra, smidigt alltefter de växlande konjunkturerna. Resten av materialet användes tills vidare i form av grova fraktioner t.ex. för tillverkning av plaster, i nödfall som bränsle. Vi skall taga konkreta exempel på i vilken stil man kan tänka sig att lösningen skall gå.

Det nämdes redan, att överföring av ligninet metoxylgrupper till fenolhydroxyl vore en nyttig reaktion. En sådan demetylering kan göras på olika sätt. Upparbetning i alkalisk miljö är fördelaktig därför att den samtidigt kan leda till att ligninet brytes ned till lågmolekylära föreningar. Redan vid ett vanligt sulfatkok nedbrytes en mindre del av ligninet till enkla eterlösliga föreningar såsom acetoguaajakon, vanillin och vanillin-syra och ungefär detsamma sker om man hettar upp isolerat, eterlösligt svartlutlignin med natronlut vid  $170^{\circ}$  (54). Något bättre resultat kan nås på andra sätt. Vid ett specialarbete av magister Erva, som nu fortsättes som licentiatarbete av magister Turunen, visade det sig att isolerat svartlutlignin, som upphettas tillsammans med sin egen vikt släckt kalk i närvaro av överhettad vattenånga förlorar huvuddelen av sina metoxylgrupper och nedbrytes till en produkt, som till skillnad från det ursprungliga ligninet är till största delen löslig i absolut alkohol och till ca tredjedelen löslig i eter (jfr 55). Den närmare undersökningen av de eterlösliga produkterna pågår. Denna process kunde man eventuellt tänka sig utnyttjad så att man först fällde ut lignin ur svartlut genom att tillföra utjäst sulfitavlut och sedan upphetta det erhållna kalciumsaltet av lignin med ytterligare kalk. Metoxylgruppen synes dock vid denna kalkupphettning gå förlorad i det att det förefaller som om metoxylgrupperna via formiat och oxalat skulle övergå i karbonat. Det vore därför antagligen rationellare att använda andra metoder, där också metoxylerna

kunde komma till nytta. Genom Rinmans (56) och Häggglunds (57, 58, jfr 59) arbeten vet vi att man vid alkalisk upphettning av svartlut särskilt under tryck kan utvinna bl.a. ketoner såsom aceton och butanon eller alternativt natriumacetat samt också en hel del metanol. Dessutom kan man, enligt vad Häggglund publicerat redan 1931 (58), eventuellt få ut en tjära, som kan avskiljas och förbrännas skilt för sig utan att offra kalorier på indunstning av vattenskiktet. Utbytet sådan tjära är inte mindre än 25 % av barrvedens vikt. En del av dessa produkter torde härröra från sackarinsyror och andra omvandlingsprodukter av kolhydrat, men en annan del, främst tjäran och metanolen kommer säkert från ligninet. Genom dr Tor Smedslunds arbeten på Centrallaboratorium i Helsingfors (60) har framgått, att metylsulfid genom oxidation med luft och med kväveoxider som katalysatorer kan billigt överföras i metylsulfoxid, som i sin tur är ett gott lösningsmedel bl.a. för acetylen (61). Dr Smedslund är som bäst i Amerika för att ytterligare studera möjligheterna att fabricera och använda metylsulfoxid. Arbeten, som undertecknad var med om vid Svenska Träforskningsinstitutet, ledde till ett patent enligt vilket man genom att tryckupphetta svartlut efter tillsats av något natriumsulfid kan få ut huvuddelen av svartlutens metoxylgrupper i form av metylsulfid (62). Hydrosulfidjonen synes vid högre temperatur ha en allmän förmåga att uppspalta eterbindningar; hydrosulfidernas roll vid sulfatkoket bygger tydligen just på detta (7, 19), ehuru det vid det vanliga sulfatkoket inte är metoxylgrupperna, utan andra, lättare spaltade eterbindningar i ligninet som brytas. Vid temperaturer omkring  $300^{\circ}$  spaltar hydrosulfidjonerna också metoxylgrupperna. Om upphettningen sker vid vanligt tryck, avgår metylgrupperna i form av metylmerkaptan. Sker upphettningen under tryck, så bildas det främst metylsulfid, tydligen för att merkaptanet i detta fall inte genast har tillfälle att koka bort utan hinner reagera med mera metoxyl, förmodligen enligt schemat XV. Denna tryckupphettning sker hastigt, redan på någon minut, helt enkelt genom att leda svartluten under tryck genom ett upphettat rör; vid laboratorieförsöken hade vi en stålspiral i ett saltbad. Efter denna behandling är ligninet demetylerat och kan eventuellt ha mycket intressanta egenskaper som utgångsmaterial för framställning av enkla fenoler, plaster och garvämmen. Här skymtar fram möjligheten till en teknisk användbar kontinuerlig process, som kunde på ett naturligt sätt inskjutas i behandlingen av svartluten efter vanliga eller framtida kontinuerliga sulfatkok.

När det gäller den vidare förädlingen av det demetylerade ligninet är hydrering av hela substansen eller av vissa fraktioner en möjlighet som bör tagas i betraktande. Magister Halmekoski håller för närvarande som licentiatarbete på med att studera

hydrering av sulfatlignin vid upp till 350 atm och 350° C. Vanligt svartluts-lignin innehåller som känt 2 à 3 % svavel, som förgiftar många hydreringskatalysatorer. Redan under sitt specialarbete kom Halmekoski underfund med, att svavlet i sulfatlignin kan avlägsnas genom förbehandling med nickel eller zink (jfr 63). Genom att använda denna princip har både han och tidigare stud. Rajama under dennes specialarbete utfört hydreringar av sulfatlignin med Raney-nickel som katalysator, vilka tydligen gått ganska långt att döma av att det bl.a. bildats cyklohexanol, som påvisats bl.a. genom att oxideras till adipinsyra med salpetersyra (64). Adipinsyran är ett nuförtiden ganska efterfrågat utgångsmaterial för fabrikation av nylon. Vid i Amerika utförda hydreringar av andra ligniner (65, jfr 66) har man bl.a. fått fram etylenglykol, dietylenglykol och homologer till cyklohexanol och till pyrokatekol samt till cyklohexandiol. Halmekoski har också fraktioner som sannolikt innehålla både dessa och andra substanser. Dessutom har han bland hydreringsprodukterna fått fram bl.a. kresoler och kristalliserad pyrokatekol. Metoxylgrupperna bildar vid hydreringen metanol. Ännu kraftigare hydreras sulfatlignin genom upphettning med alkohol till ca 350° i alkalisk lösning utan katalysator (jfr 67). Ligninet överföres då helt och hållet i eter- eller vattenlösliga produkter, av vilka mer än hälften kan sublimeras i vakuum under 300°. Nästan hela hydreringsprodukter faller i detta fall ut som en alkaliolöslig neutralolja, vilket tyder på att benzenkärnorna hydreras till alicykliska föreningar. Det är tänkbart att det vore fördelaktigare med något mindre långt gången hydrering.

Bildningen av sådana enkla substanser som cyclohexanol och pyrokatekol vid ligninhydreringarna visar, att hydreringen kan åtföljas av nedbrytning av ligninet till enkla föreningar med en enda eller några få sexringar i molekyl. Det är känt att sådan nedbrytning kan vid ligninhydrering gå på olika sätt i alkalisk och sur lösning; i alkalisk lösning avspaltas gärna åtminstone en kolatom av de tre i ligninenhetens sidokedja (68), medan i neutral lösning alla tre kolatomerna i sidokedjan kan bli kvar (69). Det vore viktigt att utreda de gynnsammaste betingelserna för bildningen av de olika produkterna. Sannolikt är det fördelaktigast att först nedbryta genom tryckupphettning innan man hydrerar, ty de hydrerade, alicykliska föreningarna bör vara svårare att spalta än fenoletrar (68). I varje fall är det klart, att man vid tryckupphettning och hydrering av lignin har ett stort antal variations- och kombinationsmöjligheter, tillfällen att utvinna åtskilliga tekniskt värdefulla produkter och även att smidigt variera fabrikation av de olika produkterna i mån av växlande pris och efterfrågan på dem. En av svårigheterna är isoleringen av de olika kemiska föreningarna ur de erhållna

oljorna, men vi bör komma ihåg, att destillation är en jämförelsevis billig separationsmetod och att den moderna destillationstekniken tillåter separation av substanser som skiljer sig endast få grader i kokpunkt. För övrigt kan man t.ex. för bakelittillverkningen i många fall nöja sig med fraktioner, som innehåller mer än en substans. En god sak med den antydda gången för ligninförädlingen är att den bör kunna genomföras stegvis, t.ex. så att man först inför tryckupphettning av svartluten under utvinning av metylsulfid, medan det demetylerade lignin till en början förbrännes. I en sådan förenklad process kunde man kanske välja betingelserna så att det demetylerade ligninet faller ut som en tjära, som enligt Hågglunds förslag kan avskiljas och förbrännas skilt för sig. Denna förenklade process kan man tänka sig att utföra i jämförelsevis liten skala. Sedan kan man stegvis börja förädla det demetylerade ligninet vidare till allt flere rena kemiska föreningar, med eller utan hydrering av hela substansen eller av vissa fraktioner av den. Fullt utbildad förädling bör slutligen uppenbart bedrivas i stor skala för att löna sig bäst, och det är klart att det behövs omfattande forskning för att utreda de olika möjligheterna. Här finns det mångsidiga och fängslande arbetsuppgifter för kemister och tekniker av olika inriktning, både organiker och oorganiker, fysiko-kemister, analytiker och ingenjörer, säkert också för biokemister. Det som hittills gjorts är bara en ringa början.

I Finland har cellulosaindustrin en större betydelse för folkets välbefinnande än i något annat land och utom industrin producerar också jordbruket lignin i väldiga kvantiteter i form av halm. Vårt folk borde därför ha ett större intresse än något annat av att ligninforskningen förs framåt.

#### Summary

Determinations of phenolic hydroxyl are very important for the question of the structure of lignin. Some results of such determinations according to the method of Kucharenko (37) are given in table 1. Other phenolic group determination methods are being further studied.

Thiophenol seems to react with cinnamyl alcohol in sunlight at room temperature according to the formulas XII—XIV. The ethylene bond in XIV, cannot, however, be detected with the usual Baeyer test with sodium carbonate-permanganate solution. The synthesis seems to be of interest as a model reaction for the behavior of lignin at sulfate pulping.

Some rather strong samples of bakelite plastic could be made on the basis of equal parts of wood meal and formaline treated

sulfate lignin, with the addition of only 3 % phenol formaldehyde resin and small amounts of magnesia, zinc stearate and tall oil pitch. The molding powder hardens in about 2 minutes.

Isolated sulfate lignin loses its methoxyl groups at heating with about its own weight of calcium oxide or hydroxide in the presence of steam at about 300° C. After such treatment the main part of the organic matter is soluble in absolute ethanol and about a third of it also in ethyl ether.

After desulfuration with nickel or zinc, sulfate lignin can be pressure hydrogenated with Raney nickel catalyst. Cyclohexanol, pyrocatechol and cresols are found among the hydrogenation products. Sulfate lignin is still further hydrogenated by heating with ethanol under pressure at about 350° C. Practically all the lignin can thus be transformed to products soluble in ether or water. In this case the main part of the ether solubles is insoluble in sodium hydroxide solution.

#### Litteratur

1. F. Tiemann o. B. Mendelsohn, Ber. 8 (1875) 1139.
2. P. Klason, Svensk Kem. Tidskr. 9 (1897) 133.
3. P. Klason, Ber. 56 (1923) 300; B. Holmberg, Kgl. Sv. Vet. Ak. årsbok 1953, 338.
4. K. Freudenberg o. Bittner, Ber. 86 (1953) 155.
5. K. Freudenberg, Fortschr. d. Chem. organ. Naturstoffe 11 (1954) 43.
6. K. Freudenberg, IUPAC Sthlm 1953, Plen. Lect. 140.
7. T. Enkvist, Suomen Kem. lehti A 25 (1952) 7.
8. K. Freudenberg, Angew. Chem. 61 (1949) 228; K. Freudenberg o. W. Heimberger, Ber. 83 (1950) 519.
9. K. Freudenberg, Arbeitstag. org. Stoffe im Boden, Braunsch. 1954.
10. K. Freudenberg, Angew. Chem. 67 (1955) 84; K. Freudenberg, M. Reichert o. L. Knof, Naturwiss. 41 (1954) 231; K. Freudenberg, H. Schlüter o. W. Eisenhut, Naturwiss. 41 (1954) 576.
11. K. Freudenberg, Svensk Kem. Tidskr. 55 (1943) 201.
12. H. Erdtman, Svensk Papperstidn. 44 (1941) 243; Tappi 32 (1949) 71.
13. H. Erdtman, Lieb. Ann. 516 (1935) 162; Svensk Kem. Tidskr. 46 (1934) 229.
14. K. Freudenberg o. D. Rasenack, Ber. 86 (1953) 755.
15. T. Enkvist, Papper o. Trä 35 (1953) 357, formel III.
16. J. Gierer, B. Lindgren o. H. Mikawa, Svensk Papperstidn. 57 (1954) 633.
17. E. Adler o. B. Lindgren, Svensk Papperstidn. 55 (1952) 563; B. Lindgren, Svensk Papperstidn. 55 (1952) 78.
18. B. Holmberg, Papir-Journalen 23 (1935) 81, 92.
19. T. Enkvist o. M. Moilanen, Svensk Papperstidn. 55 (1952) 668.
20. K. Freudenberg, F. Solms o. A. Janson, Ann. 518 (1935) 72.
21. K. Freudenberg, M. Meister o. E. Flickinger, Ber. 70 (1937) 500.
22. E. Ziegler o. G. Zigeuner, Monatsh. Chem. 79 (1948) 42, 89, 358.
23. E. Ziegler o. H. Junek, Monatsh. Chem. 85 (1954) 597.
24. E. Adler o. J. Gierer, XIIIth Internat. Congress Chem. 1953, Abstr. Papers 259.
25. A. Hirsch, Ber. 13 (1880) 1903; J. Gierer, Acta Chem. Scand. 8 (1954) 1319.
26. Ch. Gustafsson o. L. Andersen, Papper o. Trä B 37 (1955) 1.
27. H. Erdtman o. J. Gripenberg, Acta Chem. Scand. 1 (1947) 71.
28. B. Lindgren o. H. Mikawa, Acta Chem. Scand. 8 (1954) 959.

29. G. Aulin-Erdtman, Svensk Papperstidn. 55 (1952) 745.
30. G. Aulin-Erdtman, Svensk Papperstidn. 57 (1954) 745.
31. F. E. Brauns, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 2120.
32. J. J. Lindberg o. T. Enkvist, Suomen Kem. lehti B 28 (1955) 23.
33. G. Stillson, D. Sawyer o. Ch. Hunt, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 303.
34. N. D. Coggeshall o. A. S. Glessner, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 3150.
35. F. Sanger, Biochem. Journ. 39 (1945) 507; H. Zahn o. A. Würz, Zeitschr. anal. Chem. 134 (1951) 183.
36. O. Goldschmid, Analyt. Chem. 26 (1954) nr 9, 1421.
37. K. I. Syskov o. T. A. Kucharenko, Zavodskaja Lab. 13 (1947) 25; Chem. Abstr. 41 (1947) 5702; T. A. Kucharenko, Journ. Prikl. Khim. 21 (1948) nr 3, 291, Chem. Abstr. 44 (1950) 836.
38. O. Folin o. W. Denis, J. Biol. Chem. 22 (1915) 305, B. Lange, Kolorimetrische Analyse (1952) 282.
39. S. F. Kudzin, R. De Baun o. F. Nord, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 4615.
40. U.S. Forest Prod. Lab., Wood 56 (1951) nr 11, 54, Bull. Inst. Paper Chem. 22 (1951) 254; E. B. Brookbank, Paper Trade Journ. 122 (1946) nr 13, 44, T. S. 138 A. C. Zacklin, J. Electrochem. Soc. 98 (1951) 325;
41. J. C. Salvesen o. C. Harmon, U.S. Pat. 2576418, Chem. Abstr. (1952) 1257. Anon., Chem. Eng. 61 (1954) nr 9, 144, Bull. Inst. Paper Chem. 25 (1954) 112.
42. J. Keilen o. A. Pollak, Ind. Eng. Chem. 39 (1947) 480; F. J. Tibenham o. N. S. Grace, Ind. Eng. Chem. 46 (1954) 824; T. R. Dawson, J. Rubber Research 18 (1949) 1, Chem. Abstr. 43 (1949) 2768; R. A. V. Raff o. G. H. Tomlinson II, Can. J. Res. 27 F (1949) nr 11, U.S. pat. 2610954, A. Pollak, U.S. pat. 2608537.
43. N.B. Powter, British Plastics 1947, Apr. 140; Paper Ind. Paper World 28 (1947) 1744, Chem. Abstr. 41 (1947) 3617.
44. A. B. Tila, Svensk Papperstidn. 56 (1953) 891.
45. K. H. Gustavson, Svensk Papperstidn. 44 (1945) 193; Ing. vet. akad. handl. 177 (1944); I. Wagner, Colloquiumsbericht d. Instit. f. Gerbereichem., Darmstadt 5 (1949).
46. Cellulosaind. Centrallab., Sthlm, finskt pat. 26588. Patenttidn. 7(1953) nr 10,6.
47. Y. Sivola, svenskt pat 146535 (1952).
48. G. Mauthe o. M. Meister, Das Leder 2 (1951) 285; P. Lipsitz o. M. Lollar, J. Am. Leather Chem. Assoc. 46 (1951) nr 5, 30; M. Mangold o. F. Neuber, U.S. pat. 2559305, Chem. Abstr. 45 (1951) 10640; A. W. Sohn, Holzforsch. 7 (1953) 1.
49. E. Crepaz o. M. Bartolini, Kunststoffe 31 (1941) 45.
50. I. Sorgato, XIIIth Internat. Congress Chem. 1953, Abstr. Papers 256.
51. I. Sorgato, Chim. et Ind. 61 (1949) 345, Chem. Abstr. 43 (1949) 8198.
52. E. Heuser o. A. Winswold, Cell. Chem. 2 (1921) 113; 4 (1923) 49, 62; Ber. 56 (1923) 902.
53. R. Monnberg, A. Ora o. U. Lehmuskoski, Papper o. Trä 35 (1953) 8; R. Monnberg, Papp. o. Träv. Finl. 31 (1949) 7 A, 11, Papper o. Trä 35 (1953) 189.
54. T. Enkvist o. B. Alfredsson, Tappi 36 (1953) 211.
55. H. Bergström o. K. Cederquist, tyskt pat. 652496 (1934), Chem. Centralbl. 109 (1938) I 1051, H. Suida o. V. Prey, Ber. 74 (1941) 1916; 75 (1942) 1580.
56. E. L. Rinman, Svensk Papperstidn. 26 (1923) 211, norskt pat. 56224, franskt pat. 441180, tyska pat. 270929, 431217, 487219, 628799.
57. E. Hägglund o. Fr. Bergius, tyskt pat. 311933 (1917), E. Hägglund, U.S. pat. 1680540.
58. E. Hägglund, M. Tuominen o. K. Lindblom, Papp. Träv. Finl. 13 (1931) 508, 569.
59. N. Winqvist, Finska Kemistsamf. Medd. 52 (1943) 6; Y. Talvitie, Kem. Keskusl. julk. 6 (1946) no 2,6.

60. T. Smedslund, svenskt pat. 121576, Abstr. 43 (1949) 3438; U.S. pat. 2581050, Chem. Abstr. 46 (1952) 8669; H. Bergström, Svensk Papperstidn. 56 (1953) 80.
61. Anon., Chem. Week 76 (1955) nr 3, 62.
62. E. Hägglund o. T. Enkvist, finskt pat. 26321, Pat. tidn. 7 (1953) nr 5, 9; svenskt pat. 138268, Svensk Papperstidn. 55 (1952) 770.
63. Ch. Hurd o. B. Rudner, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 5157.
64. N. D. Zelinsky, J. Russk. Fys. Khim. 35 (1903) 1280; B. A. Ellis, Org. Synth., Coll. Vol. I (1941) 18.
65. H. Adkins, R. L. Frank o. E. S. Bloom, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 549. J. T. Clark, J. Hicks o. E. Harris, Tappi 34 (1951) 6; E. Harris, 3. Saeman o. Cl. B. Bergström, Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 2063; E. Harris o. J. Saeman, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 2507.
66. A. Björkman, K. Tekn. Högsk. handl. 31 (1950); Y. Hachihama o. S. Jodai, Chem. Abstr. 42 (1948) 2427; 43 (1949) 8674; J. Pepper o. M. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 67; S. Baker o. H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 63; Ch. Brewer, L. Cooke o. H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 57; F. E. Brauns, Chem. of Lignin (1952) 514.
67. W. Lautsch o. G. Piazzolo, Ber. 76 (1943) 486.
68. W. Lautsch, Brennstoff-Chem. 23 (1941) 265; Cell. Chem. 19 (1941) 69.
69. J. M. Pepper, C. J. Brounstein o. D. A. Shearer, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 3316.

## Sulfatlignin, pyrokatekol och andra fenoler som katalysatorer vid oxidation av hydrosulfidjoner\*

*(Sulfate Lignin, Pyrocatechol and other Phenols as Catalysts at Oxidation of Hydrosulfide Ions)*

*Terje Enkvist och Kurt Ekman*

*Helsingfors Universitet, Kemiska institutet*

Oxidation av sulfatcellulosaindustrins svartlutar med luft är för närvarande aktuell både i samband med Bergström-Trobeck-metoden (1) för förhindrande av svavelförluster vid indunstningen och förbränningen och med hänsyn till den s.k. våtförbränningen av avlutar under tryck (2). Hydrosulfidjonerna i svartluten övergå vid autoxidationen i tiosulfatjoner (3) (4). Wright (5) iakttog vid kinetiska försök, att syre absorberas väsentligt hastigare av svartlut, som innehåller hydrosulfid, än av motsvarande lösning av ren natronlut och natriumhydrosulfid. Enligt Happel o. Cauley (6), äro garvsyror, pyrogallol och hydrokinon samt fenolkarbonsyror såsom gallusyra effektiva katalysatorer för oxidation av merkaptaner till disulfider med luft i natronlut; aktivering genom små mängder Cu, Ni, Co eller Fe synes spela in (7). Wright (5) antar liksom också Bialkowsky och DeHaas (8), att svartluten innehåller substanser som katalysera autoxidationen av hydrosulfidjon. Då katalys i cellulosaavlutar förefaller att vara av intresse ur många synpunkter, bl.a. med tanke på själva kokets mekanism, ha vi påbörjat en närmare undersökning av katalysen vid autoxidation av hydrosulfidlösningar och särskilt svartlutar. Föreliggande meddelande innehåller de första resultaten.

\* Meddelande lämnat vid Finska Kemistsamfundets möte den 14 mars 1955

*Metodik:* De vid undersökningarna använda vit- och svartlutarna voro tekniska produkter från Lohja-Kotka O/Y, Lojo. För att undvika oxidation genom luftens syre, tappades lutproven direkt in i flaskor innehållande paraffinolja. Hydrosulfidhalten avtog icke under sex månaders lagring.

Sulfidbestämningarna utfördes enligt Y. Hentolas och R. Räsänens modifikation (9) av P. Borlews och T. Pascoes argentopotentiometrisk titring (10) med en pH-mätare, modell »Radiometer PHM 22». Som måttlösning användes 0,1-silvernitratlösning och titreringen utfördes i 1-n natriumhydroxidlösning, som var 0,05-n i avseende å ammoniak. Som indikator-elektrod användes en silversulfidelektrod med en kalomelektrod som jämförelse-elektrod (9).

För jämförelse bestämdes även den tekniska vitlutens hydrosulfidhalt genom jodometrisk titring (9). Titreringen utfördes så, att i titreringskärlet först infördes nästan hela den mängd jodlösning som förbrukas vid titreringen, sedan den mängd isättika som behövs för att göra titreringslösningen sur och först därefter sulfidlösningen som skall titreras samt litet stärkelselösning som indikator. Slutligen titrerades lösningen till ekvivalentpunkten med jodlösning.

En jämförelse av de olika metoderna visade att hydrosulfidhalten kan bestämmas reproducerbart med ett fel < 2 % (Tabell 1). Den argentopotentiometrisk metod synes ge något lägre värden än den jodometrisk titreringen. Denna skillnad beror antagligen på att hydrosulfid oxideras under den tid som behövs vid potentiometrisk titring för stabilisering av potentialen (11). Vid möjligtast snabbt utförd titring bör detta fel dock vara litet (12). Även adsorptionen av sulfidjoner i silversulfidfällningen kan vara orsaken till det lägre värdet. Alla de i tabell 2 och 3 angivna titringarna utfördes argentopotentiometriskt, emedan denna metod är enkel och snabb och enligt T. Collins' (11) undersökningar ger de noggrannaste resultaten då det är fråga om oxiderade svartlutur med låg sulfidhalt.

Den tredje prövade metoden var P. Bethges direkta spektrofotometriska bestämning av sulfid i lutur (13). Denna metod har utarbetats utgående från färgreaktionen mellan sulfid och ammoniummolybdat i fosforsur lösning (14). I icke oxiderade lutur med låg tiosulfathalt ( $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 < 1 : 25$ ) synes detta förfarande vara selektivt för sulfidsvavlet. Metodens känslighet är då  $\pm 0,3$  g  $\text{Na}_2\text{S}/\text{l}$ . De flesta av de analyserade lutarna innehöll mycket tiosulfat, i vissa fall t.o.m. 30 g/l. Då ammoniummolybdat med tiosulfat bildar en likadan färgad komplex förening som sulfid synes metoden icke vara lämplig för analys av oxiderade lutur. Tabell 1 visar en jämförelse av de tre sulfidbestämningarna. Lutur var teknisk vitlut från Lohja-Kotka O/Y. Analysvärdena äro medelvärden av tre bestämningar.

Tabell 1. Jämförelse av bestämningametoder för hydrosulfid

Analysmetod	Hydrosulfidhalt g SH <sup>-</sup> /l	Medeltalet för avvikelsena i % av g SH <sup>-</sup> /l
Argentopotentiometrisk (9) (10)	39,910	0,90
Jodometrisk (9)	40,435	0,62
Kolorimetrisk (13)	41,346	1,54

Lutarnas förmåga att upptaga syre bestämdes med den av H. Bergström och K. G. Trobeck utarbetade metoden (15). I en rundkolv rymmande 250 ml infördes 1 ml lut utspädd till 50 ml med utkokat destillerat vatten. Kolven förenades genom en vakuumslang till en 50 mls gasbyrett vilken försetts med en trevägskran. Som spärrvätska i byretten användes kvicksilver. Bestämningarna utfördes i övrigt enligt nämnda förfarande utom att i stället för syre användes luft under en halv atmosfärs övertryck och att oxidationstemperaturen var 100° C. För att erhålla jämförbara värden reducerades det förbrukade syrets volym till 0° C och 760 mmHg.

Tabell 2. Vid 100° C luftoxiderade tekniska vit- och svartlutur

Lut	På 1 ml lut		
	Oxid. tid	Syreförbrukning ml (0° C 760 mmHg)	mg SH <sup>-</sup>
Lohja-Kotka svartlut	0	0	10,356
	30 min	4,25	2,899
	3 tim	10,73	0,0
	4 »	11,75	0,0
Lohja-Kotka vitlut	0	0	39,910
	30 min	0	39,771
	3 tim	5,85	23,200
	5 »	—	14,913
Vitul + <sup>1</sup> svartlut	0	0	37,285
	30 min	6,87	22,095

<sup>1</sup> I proportionen 20 : 1 i avseende å mängd SH<sup>-</sup>.

Tabell 3. Vid 100° C katalytiskt oxiderade lutur

Lut + katalysator	På 1 ml lut			
	Oxid. tid min.	Syreförbrukning ml (0° C 760/mmHg)	mg SH <sup>-</sup>	mg katalysator
Vitul + lignin	0	0	34,800	20
	30	13,24	21,489	20
Vitul + guajakol	0	0	34,800	20
	30	4,6	24,857	—
Vitul + pyrokatekol	0	0	33,143	20,1
	30	17,68	0,0	—
	0	0	33,806	1,9
	30	17,92	0,0	—
Vitul + resorcinol	0	0	33,806	0,22
	30	14,44	11,600	—
Vitul + floroglucinol	0	0	36,455	19,9
	30	5,68	26,515	—
Vitul + pyrogallol	0	0	36,455	20,0
	30	4,84	29,829	—
Svartlut + Fe++-salt	0	0	36,455	0,2
	30	6,0	29,829	—
Svartlut + Fe+++-salt	30	4,3	—	1,1 <sup>1</sup>
	30	4,5	—	2,7 <sup>2</sup>
Svartlut + Pyrokatekol	30	5,6	—	1,2

<sup>1</sup> Fe++ (tillsatt som FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O). <sup>2</sup> Fe+++ (tillsatt som FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O).

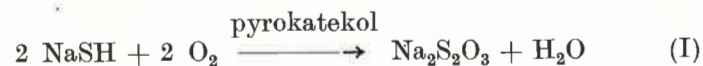
*Försöksresultat.* Tabell 2 visar analysresultaten från försöken med de tekniska lutarna. Efter 30 min hade 1 ml svartlut förbrukat 4.25 ml luftsyre och hydrosulfidhalten hade sjunkit till mindre än 1/3 av det ursprungliga värdet, då däremot vitluten under samma betingelser icke förbrukat något syre alls och hydrosulfidhalten ej heller förändrats (jfr (5)).

Tabellen visar vidare, att en mycket liten tillsats av svartlut i vitluten, i förhållande 1/20 i avseende å g SH<sup>-</sup>, ökar hastigheten för autoxidationen av vitlutens hydrosulfid. Något bestämt förhållande mellan lutens förmåga att förbruka syre och dess halt av hydrosulfidjon kunde icke iakttagas.

Av tabell 3 framgår, att redan 20 mg tekniskt sulfatlignin löst i 1 ml vitlut i hög grad påskyndar oxidationen av hydrosulfidjon. För jämförelse prövades ett antal fenoler, nämligen guajakol, resorcinol, hydrokinon, pyrogallol, pyrokatekol och floroglucinol. Resultaten anges också i tabell 3 och ur dem framgår, att pyrokatekol har den bästa effekten varefter följer pyrogallol och sedan guajakol, resorcinol och floroglucinol, vilka tre sistnämnda alla ha ungefär samma effekt.

Att pyrogallol har ungefär 2,5 ggr mindre verkan än pyrokatekol beror möjligen på, att den själv autoxideras snabbare i alkalisk lösning.

1,9 mg pyrokatekol löst i 1 ml vitlut har samma verkan som 20 mg både i avseende å syreförbrukning och hydrosulfidens oxidation. Redan 0,22 mg pyrokatekol per ml vitlut förmår katalysera oxidationen under syreförbrukning av nästan 15 ml syre. Om följande reaktionsschema



lägges som grund för beräkningarna finner man, att vid detta oxidationsförsök en molekyl pyrokatekol förmår oxidera över 300 molekyler hydrosulfid till tiosulfat. Det synes alltså vara fråga om äkta katalys. Vid ytterligare jämförelse finner man, att ligninet katalyserar hydrosulfidens oxidation bättre än guajakol, resorcinol och floroglucinol, men sämre än pyrokatekol och pyrogallol.

Ytterligare prövades ferro- och ferrijon som katalysatorer i svartlut. Resultaten anförs i tabell 3. Järnjonerna synas icke påskynda svartlutens syreabsorption, men pyrokatekolens katalytiska egenskaper gör sig gällande också här i det att 1 ml svartlut försatt med 1,2 mg pyrokatekol under lika lång tid absorberar nästan 30 % mer luftsyre än samma mängd svartlut utan tillsats av pyrokatekol (jämförelse med första försöket i tabell 2).

### Summary

The hydrosulfide ion is autoxidated much faster in kraft black liquor than in the corresponding white liquor. The autoxidation of the hydrosulfide ions in white liquor at 100° C is strongly catalyzed by the addition of small amounts of pyrocatechol. Similar, but weaker catalytic effects are shown by several phenolic substances in the following order: pyrogallol > sulfate lignin > resorcinol > phloroglucinol > guajacol.

The investigation is being continued.

### Litteratur

1. K. G. Trobeck, Svensk Papperstidn. 53 (1950) 8; 54 (1951) 632; 56 (1953) 636.
2. K. Cederqvist, Svenskt pat. 143765; Sterling Drug Inc., norsk pat. ans. 109045; L. S. Hanssen, Norsk Skogind. 8 (1954) 454.
3. T. T. Collins, Paper Trade Journal 130 (1950) nr. 3, 37.
4. B. Houghberg och T. Enkvist, Papper och Trä 36 (1954) nr. 10, 381.
5. R. Wright, Tappi 35 (1952) 276.
6. J. Happel och S. P. Caulcy, Ind. Engin. Chem. 39 (1947) 1656.
7. D. Bond och M. Savoya, Chem. Abstr. 45 (1951) 10568g.
8. H. Bialkowsky och G. Dehaas, Paper Mill News 74 (1951) 14—16, 20, 22.
9. Y. Hentola och R. Räsänen, Papper och Trä, 33B (1951) 71.
10. P. Borlew och T. Pascoe, Paper Trade Journal 122 (1946) Ts. 99—102.
11. T. Collins jr., Paper Trade Journal 129 (1949) Ind. Dev. S. 312.
12. B. Anthoni, Lic. avhandling Helsingfors 1954.
13. P. Bethge, Svensk Papperstidn. 56 (1953) 255.
14. P. Bethge, Svensk Kemisk Tidskrift, 64 (1952) 177.

## Djurens färger

(Colours of the Animals)

Tor-Magnus Enari

(Helsingfors Universitet, Biokemiska laboratoriet)

Djurens färger kan uppdelas i två principiellt olika grupper: pigmentfärger och strukturfärger. Pigmentfärgerna är, som namnet anger, verkliga kemiska färgämnen. Strukturfärgerna däremot uppkommer genom olika optiska effekter förorsakade av vävnadernas fysikaliska struktur.

Strukturfärgerna kan, i sin tur, uppdelas i tre grupper, nämligen vitt, som uppkommer genom totalreflektion, Tyndall-blått, som uppkommer genom spridningsreflektion »scattering» och slutligen skillerfärgerna, som förorsakas av interferens i flere på varandra följande tunna lager.

De vita färger, som uppkommer genom totalreflektion, förorsakas vanligen av kolloidala lösningar eller av fasta ämnen i relativt tjocka lager. De kolloidala färgerna innefattar systemen gas-i-vätska, gas-i-fast fas, vätska-i-vätska, och fast fas-i-vätska. Den vita vinterpälsen hos några djur kan hänföras till klassen gas-i-fast fas kolloider, den beror nämligen på mycket finfördelade luftbubblor i håren. Till samma typ hör också många fåglars vita fjädrar. Emulsioner, alltså vätska-i-vätska kolloider, förekommer också ganska rikligt i djurvärlden. Ett exempel på denna typ av kolloider är mjölken.

När ljus faller på en kolloid där den dispersa fasens partiklar är större än  $1 \mu$  reflekteras alla våglängder lika och kolloiden är vit. Om däremot den dispersa fasens partiklar är mindre än  $0.7 \mu$  kan man iaktta ett speciellt slags reflektion. Då reflekteras nämligen ljus av kortare våglängd i mycket hög grad medan ljus av längre våglängd nästan helt passerar genom kolloiden. Som en följd av detta är kolloiden blå om man betraktar den i reflekterat ljus och röd om man betraktar den i genomgående ljus. Redan 1869 klarlade Tyndall att det är just detta fenomen som förorsakar himlens blåa färg och aftonrodnadens rödhet. I luften reflekteras ljuset av vattenånga och luftmolekyler. Betraktad mot rymdens svarta bakgrund är himlen vackert blå. Och liksom himlen har sin svarta bakgrund så behöver också djurens Tyndall-blåa färger en mörk bakgrund för att tydligt

framträda. Denna mörka bakgrund bildas av melaninerna, som jag senare skall återkomma till. Om de mörka melaninerna avlägsnas från t.ex. en blå fjäder försvinner genast den blåa färgen, men den kan återställas genom att svarta fjäderns undersida med svart tusch. Ett annat exempel på denna typ av blå färg erbjuder ögats iris. Iris utgörs av ett tunt membran av kolloidkaraktär vars insida täckes av uvean, ett brunt och svart melaninlager. Bruna ögon innehåller dessutom ett lager gult och kanske brunt pigment i iris yttre yta och ibland även mörka melaniner i själva membranet. Albinos, däremot, saknar pigment och även melaninhinnan, uvean, bakom iris. I avsaknad av den mörka bakgrunden framträder inte Tyndall-effekten, i stället ser man blodets röda färg. De flesta, kanske alla, blåa färger hos ryggradsdjuren är antingen Tyndall-blått eller interferensfärger. Insekternas blåa färg är i många fall en interferensfärg men hos en del av dem förekommer också blåa pigmentfärger. Tyndall-blått finner man däremot endast hos några få insekter.

Interferensfärger eller skillerfärger påträffas främst hos fåglar och insekter. Typiskt för dessa s.k. metalliska färger är att de är olika betraktade ur olika vinklar. Ett praktfullt exempel på denna typ av färgning har vi i kolibrin men också finländska fåglar, såsom gräsanden och skatan uppvisar interferensfärger.

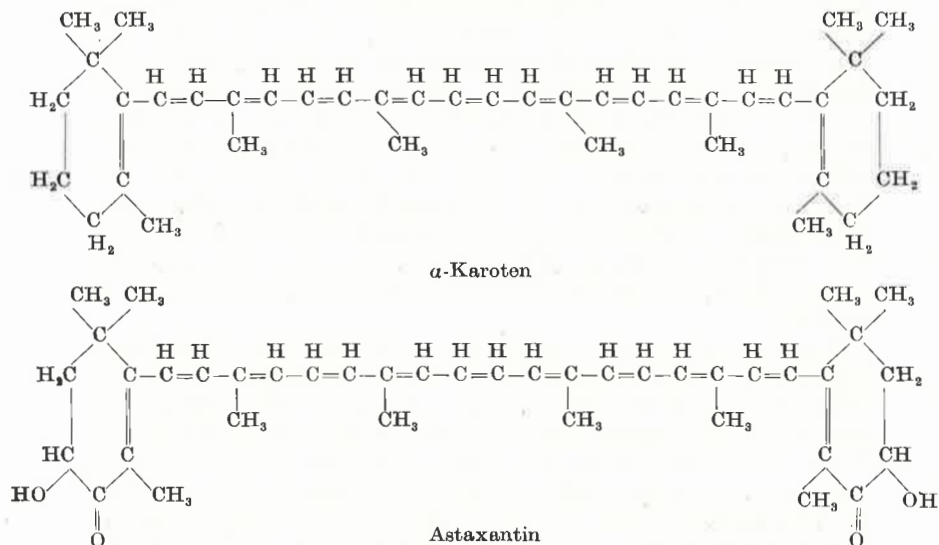
Utom dessa rena strukturfärger förekommer ofta vid sidan av dem pigmentfärger. De flesta gröna färgerna hos ryggradsdjuren åstadkommes sålunda av Tyndall-blått i kombination med ett gult pigment, vanligen en karotenoid. Man kan i sådana fall extrahera pigmentet med ett lämpligt lösningsmedel och då övergår den gröna färgen i rent blått.

De vanligaste färgämnen i naturen är karotenoiderna. Karotenoiderna är fettlösliga, gula eller röda färgämnen. Färgen förorsakas av de talrika konjugerade dubbelbindningarna. Till sin byggnad består nämligen karotenoiderna av två jononringar förenade medels en kedja uppbyggd av fyra isoprenradikaler.

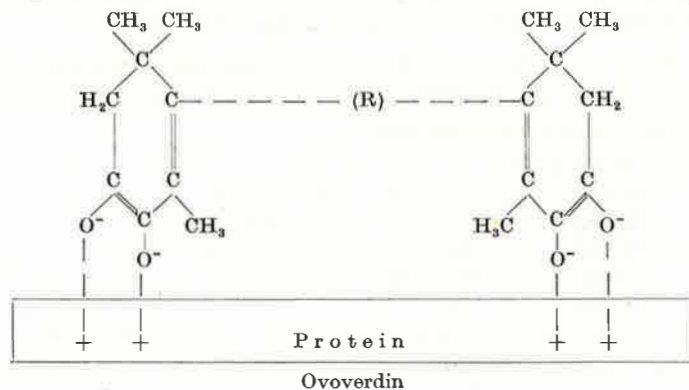
Man brukar uppdelat karotenoiderna i två grupper:

1. *Karotener*. Karotenoid-kolväten: namnet härleder sig av att dessa pigment först isolerades ur moroten *Daucus carota*
2. *Syrehaltiga karotenderivat*.
  - a. Xantofyller:
    - Karotenoid-alkoholer: karotenoler
    - Karotenoid-ketoner: karotenoner
    - Karotenoid-alkohol-ketoner: karotenoloner
    - Karotenoid-aldehyder: karotenaler
    - Karotenoid-etrar
    - Karotenoid-alkoholernas estrar: karotenolestrar
  - b. Karotenoid-syror och deras estrar

Man benämner karotenerna med olika prefix, t.ex.  $\alpha$ -karoten och tunikakaroten. Xantofyllerna kallas xantiner, t.ex. zeaxantin och astaxantin. Vissa undantag finns dock, speciellt bland de karotenoider som varit länge kända och därför har äldre, redan allmänt godtagna, namn. Sådana är t.ex. lycopen, som är ett karoten och xantofyllet lutein.



Karotenoiderna kan förekomma i djurvävnaderna antingen i fritt tillstånd eller konjugerade med proteiner. Astaxantin förekommer t.ex. som ovoverdin konjugerat med ett protein vars molekylvikt är 144 000. De konjugerade proteinerna är gröna, blåa, bruna eller gråa. Så beror kräftans färg på ovoverdin. Vid kokning av kräftan frigöres astaxantin och kräftan får sin kännpaka röda färg.

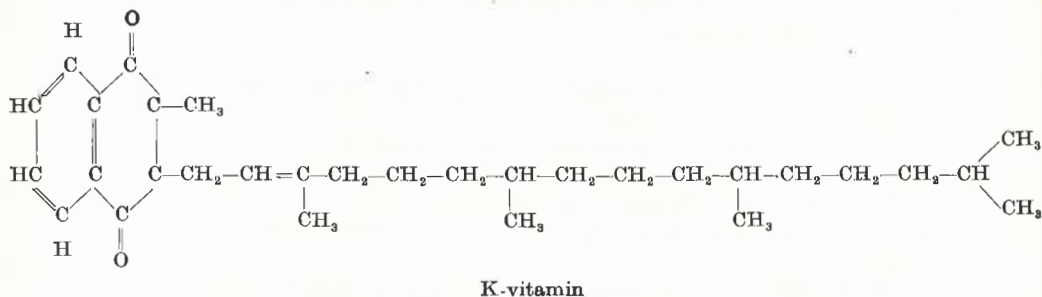
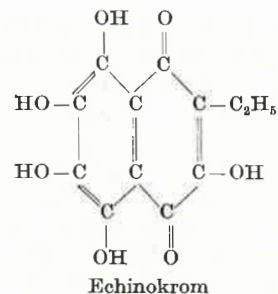


Hur biosyntesen av karotenoider, liksom av kolväten överhuvudtaget, sker vet man inte, men man har antagit att den på något sätt skulle vara associerad med den 20-kolatomiga alkoholen fytol som utgör en del av klorofyllmolekylen. I detta sammanhang kan observeras att man ännu aldrig påträffat klorofyll utan att i samma vävnad kunna påvisa karotenoider, men att man väl känner till karotenoider utan klorofyll. Karotenoidsyntesen sker i alla gröna växter, många bakterier och svampar men däremot inte i djuren. Djurens alla karotenidpigment härstammar alltså från växterna. Många djur upptar selektivt vissa karotenoider och på grund av detta kan djuren uppdelas i fyra grupper:

1. »Karoten-djur» som upptar och lagrar bara karotener (t.ex. hästen och kon).
2. »Xantofyll-djur» som lagrar bara xantofyller och avför karotenerna eller omvandlar dem till xantofyller (t.ex. höns och andra fåglar samt många fiskar).
3. »Icke-karotenoid-djur» som inte lagrar karotenoider (t.ex. svinet).
4. »Icke-selektiva djur» som upptar och lagrar både karotener och xantofyller (t.ex. människan, grodan och bläckfisken).

Fiskarnas pigment är huvudsakligen karotenoider (1) och melaniner. Grodor och andra amfibier liksom också kräldjuren uppvisar relativt rikliga mängder karotenoidpigment. Fåglarnas gula och gröna pigment är nästan uteslutande karotenoidpigment, de senare i kombination med Tyndall-blått. Däggdjuren uppvisar däremot inte några karotenoidfärger. Karotenoiderna upptas av dem och omvandlas av karotinasenzymet i tarmslemhinnan och levern till A-vitamin som lagras i levern, i fettavlagringarna och i binjurarna. Växtätande djur och allätare, som människan, har betydligt större karotenoidlager än typiska köttätare.

En annan grupp pigment vilkas biosyntes sker uteslutande i växter är kinonerna. Som färgämnen förekommer naftokinoner hos sjöborren och andra närbesläktade djur men inte hos däggdjuren. Det kändaste naftokinonet är kanske echinokrom som till sin byggnad är mycket nära K-vitaminet som alla däggdjur behöver. Någon vitaminverkan har inte echinokrom. Även naftokinonerna, vilka är röda till färgen, förekommer både fria och konjugerade med proteiner.



Röda antrakinonpigment har i stora mängder påträffats i vissa syd- och centralamerikanska insekter. Också dessa insekter får sina pigment ur växter. Dessa antrakinon färgämnen utvanns, ur växterna, redan av aztekerna som använde dem till färgning av tyger. Färgerna var mycket populära ända tills de för ca 60 år sedan utträngdes av anilinfärgerna.

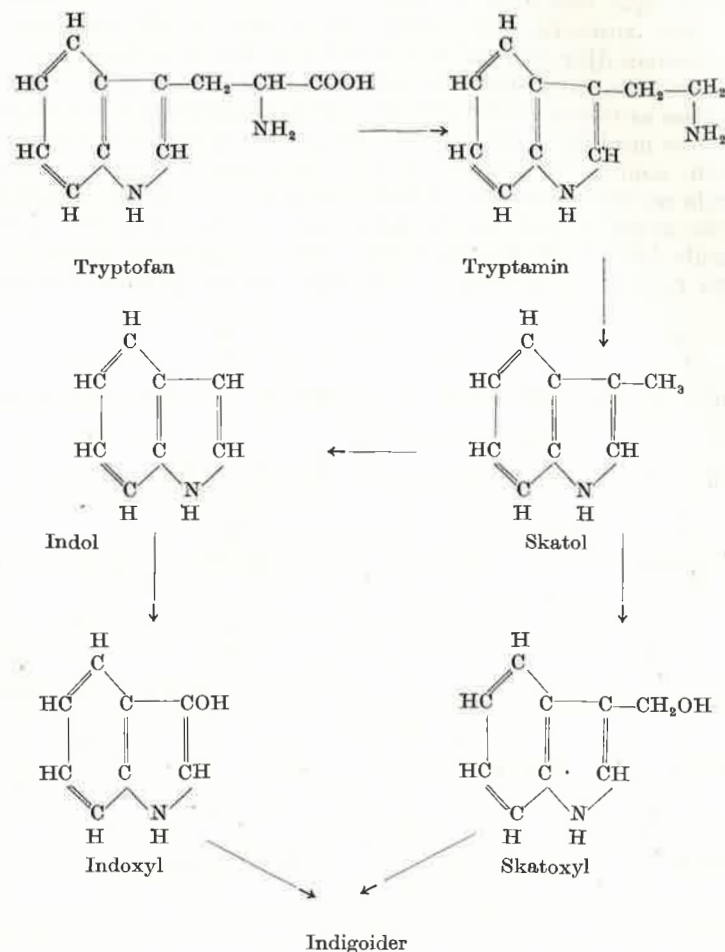
De vanligaste växtpigmenten, vid sidan av karotenoiderna, är antocyanerna. Blåa och röda antocyaner har påträffats också hos några insekter. Man känner inte till att de skulle ha någon fysiologisk funktion. Antagligen är de bara onyttiga föreningar som insekten upptar med födan och som sedan samlas i fettcellerna. Liksom hos växterna kan antocyanerna hos insekterna vara fria antocyanidiner eller deras glukosider antocyaniner.

Vissa fjärilar och insekter har flavonpigment. Flavonerna är i allmänhet gula och de bildas enbart i växter varifrån insekterna upptar dem. Flavonerna uppges av några forskare ha P-vitaminverkan men om deras fysiologiska roll kan man, än så länge, inte uttala sig med säkerhet.

De hittills beskrivna pigmenten har alla varit vad man kallar exogena, d. v. s. de bildas utanför själva djuret i växter och upptas färdigbildade i födan.

De viktigaste endogena pigmenten är indolpigmentena: indigoider och melaniner. Indigoiderna bildas ur tryptofan. Putrefaktiva tarmbakterier nedbryter denna aminosyra till indol och

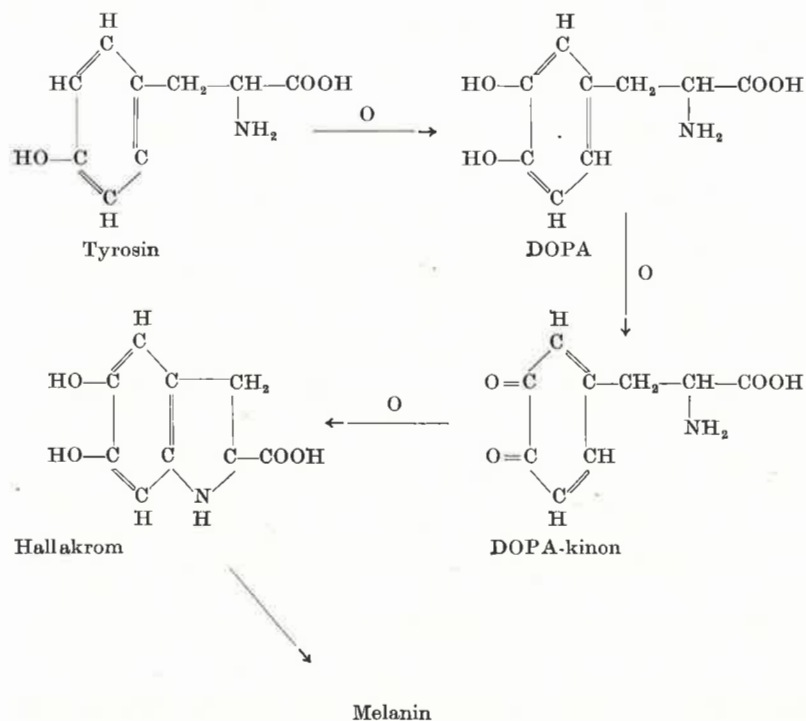
skatol. Dessa är båda giftiga och oxideras därför snabbt i kroppen till indoxyl och skatoxyl, som sedan detoxiceras genom konjugering med svavelsyra eller glukuronsyra. Dessas kaliumsalter oxideras och polymeriserar slutligen till indigoidpigment.



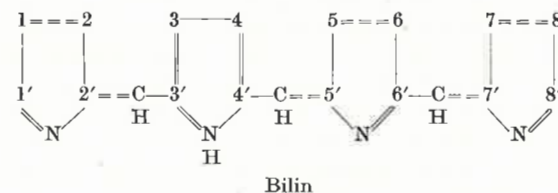
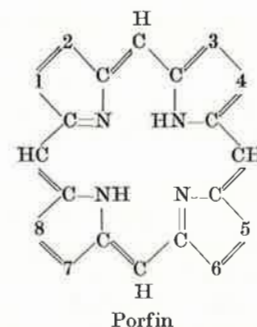
Indigoiderna är blåa, purpurfärgade eller vinröda pigment som inte förekommer hos människan eller andra däggdjur annat än i patologiska tillstånd. De förekommer endast hos vissa mollusker såsom *Mitra* och *Murex*.

Melaninerna bildas ur aminosyran tyrosin och andra polyfenoler under inverkan av tyrosinenzymet (2). Processen består av stegvis oxidation till hallakrom och slutligen poly-

merisation till melaniner av okänd byggnad. Gortner uppger en empirisk formel för melanin från svart fårull  $C_{105}H_{173}N_{23}SO_{38}$ . Melaninerna har en mycket stor spridning i naturen. De svarta och bruna färgerna hos bakterier, jäst, mögel, svampar, ryggradslösa djur och ryggradsdjur, människans och andra högre djurs hår, snittytan hos äppel och potatis är allt melaniner. Hos fläckiga djur, såsom kaniner och kor, har man funnit att de vita partierna inte innehåller något tyrosinas medan de mörka partierna är rika på detta enzym. Albinos saknar helt tyrosinas. Hos vissa insekter är det å andra sidan förekomsten av substratet, tyrosin, som är bestämmande för vilka partier som är mörkfärgade av melaniner (3). Bläckfiskens svarta eller mörkbruna »bläck» är en suspension av melaniner och karotenoider. Den speciella bläck-körteln, som bildar denna suspension, är mycket rik på tyrosinas och koppar, som utgör en del av detta enzym.



En annan grupp pigment som förekommer hos snart sagt alla levande organismer är tetrapyrrolerna (4). De består av fyra pyrrolringar som i porfyrienerna ordnats i en porfiring och i bilinerna i en öppen kedja.



De olika tetrapyrrolerna har olika substituenten i de kolatomer som ovan betecknats med siffror. De vanligaste substituenterna är metyl-, etyl- och vinylgrupper. Ätminstone alla aeroba organismer kan syntetisera dessa föreningar, som intar en central plats i cellens andningssystem. Till denna grupp hör sådana välkända föreningar som klorofyll, hemin, cytokromerna och katalasenzymet. Bilinerna bildas ur porfyrienerna under avspjälkning av en metenkolatom. Porfyrienerna har ofta en metalatom bunden vid kväveatomerna med två valensbindningar och två kovalentbindningar; i hemin är en järnatom bunden på detta sätt och i klorofyllet en magnesiumatom. Genom metalatomens lediga kovalentbindning kan porfyrienerna vara bundet vid ett protein. De till andningssystemen hörande porfyrienerna ger inte någon färg åt djuret och skall därför inte behandlas här. Myoglobinet, musklernas röda färgämne och syreresserv, hör till denna grupp av färgämnen och även blodets hemoglobin ger sin röda färg åt vissa organ, t.ex. hönsens kammar. I några fiskars skinn och i fåglarnas äggskal förekommer gröna porfynderivat. Porfyriener och biliner är också de enda egentliga gröna pigmenten om man inte räknar med karotenoidproteinernas orna gröna färg.

Bilinerna uppstår, som redan nämnts, genom nedbrytning av porfyriener (5). Hos människan bildas gallans färgämnen, det brunröda bilirubinet och det gröna biliverdinet ur blodets hemoglobin. Bilirubinet reduceras sedan av bakterier till urobilin, avföringens och urinets gula färgämne. Många insekter har

också, vid sidan av andra pigment, gröna eller blågröna biliner och några fjärilarters blåa färg tillskriver man ett bilinipigment.

De gula flavinerna, till vilka riboflavinet B<sub>2</sub>-vitaminet hör, förekommer allmänt i djuren men i så små mängder att de inte alls bidrar till deras färg. Därför förbigås dessa, för övrigt mycket viktiga, föreningar här.

I samband med djurens färger bör också purinbaserna nämnas trots att de inte egentligen är några pigment. Purinerna, speciellt guanin men också urinsyran, bildar de vita och silverskimrande pigment som förekommer i många kräldjurs, fiskars och insekters skinn eller skal. Intressant är att man kunnat iakttä en tydlig korrelation mellan dessa djurs purinämnesomsättning och färgteckningen under parningstiden. Ökade vita teckningar och ökad nukleinsyraämnesomsättning är sålunda parallella företeelser. Många djur har i sina ögon guaninlagringar av betydande storlek och man anser att det är just guaninet som gör att ögonen lyser i mörkret. Guaninet förorsakar alltså i detta fall tydliga skillerfärger. Guaninet anses också vara av betydelse för nattseendet. T.ex. kattens berömda förmåga att se i mörker är förenad med en stor guaninhalt i ögonen.

Pterinerna, som kemiskt är mycket nära purinerna, intar en ungefär motsvarande plats i vissa djurs färgteckning som purinerna i de ovan nämnda fallen. Många fiskar och amfibier samt alligatorn har i ögonen blå-fluorescerande ämnen som antas vara pteriner. Några insekter har också gula, vita och t.o.m. gröna färger som likaså är pterinderivat. Pterinernas metabolism är ännu i många avseenden outforskad. Det nära sambandet med ett av de nyaste B-vitaminerna, pteroylglutaminsyran eller folsyran kan dock nämnas.

#### Summary

This paper is a lecture delivered on the 7th of February 1955 before the meeting of Finska Kemistsamfundet. It gives a review of our concepts of animal colours. The different types of structural colours and the chemical composition of the biochromes are briefly described. Some biochemically interesting properties of the biochromes are mentioned and the biosynthesis of them is shortly indicated.

#### Litteratur

- Fox, D. L. *Animal Biochromes and Structural Colours*. University Press, Cambridge 1953.
- Mayer, F. och Cook, A. H. *The Chemistry of Natural Coloring Matters*. Reinhold Pub. Co., New York 1943.
1. Goodwin, T. W. *Biochem. Soc. Symp.* 6 (1951) 63.
  2. Lerner, A. B. och Fitzpatrick, T. B. *Physiol. Rev.* 30 (1950) 91.
  3. Wigglesworth, V. B. *Ann. Rev. Biochem.* 18 (1949) 595.
  4. Drabkin, D. L. *Ann. Rev. Biochem.* 11 (1942) 531.
  5. Muir, Helen M. *Biochem. Soc. Symp.* 12 (1954) 4.

## Tekniska Föreningen i Finland 75 år

(75 Years Jubileum of the Technical Society in Finland)

Den 2 april 1955 firade Tekniska Föreningen i Finland sitt trekvarstsekels jubileum med en högtidlig akt i universitetets solennitetssal. Republikens president, som till följd av ohälsa inte kunde närvara, hade sänt ett hjärtligt telegram. Detta upplästes och festpubliken åhörde stående tonerna av Björneborgarnas marsch.

Efter det Polyteknikernas Orkester under ledning av Heikki Aaltoila utfört Sibelius' Andante festivo, höll föreningens ordförande, dipl. ing. Tor Nessling, hälsningstalet. Han påpekade, att det vid ett jubileum inte är årens antal utan deras innehåll som är det utslagsgivande. För sjuttiofem år sedan, då teknikens snabba utveckling i vårt land började omstöpa de ekonomiska och sociala förhållandena, vaknade hos en grupp ingenjörer och arkitekter medvetandet om behovet av en organiserad sammanslutning i syfte att förena de enskilda krafterna inom teknikens område till nytta såväl för samhället som för teknikerna själva.

Särskilt under de första decennierna av föreningens tillvaro anlätades den sakkunskap, som föreningen representerade genom utlåtanden och betänkanden i talrika tekniska och därtill anknyttande spörsmål av vittomfattande betydelse. Under senare år har denna utåtriktade insats minskats i den mån den tekniska sakkunskapen tillgodosetts inom den statliga och kommunala förvaltningen. De i föreningens stadgar utlovade syftena för verksamheten, att främja teknikens utveckling, har därför numera huvudsakligen inriktats på att tillgodose de enskilda medlemmarnas behov av möjligheter till att utöka sina fackliga kunskaper.

Talaren berörde ytterligare i få ord föreningens utveckling, fackklubbarnas och landsortsklubbarnas födelse och förbindelserna med broderorganisationerna hemma och i utlandet.

Dagen förut hade föreningen hållit sitt årsmöte och hade då till hedersmedlemmar utkorat följande sex förtjänta personer, nämligen professorerna Harald Kyrklund och Lars Sonck, bergsråden A. W. Liljeberg, G. M. Nordenswan och W. Wahlfors och ingenjör Erik von Schantz. Till dessa utdelade ordförande breven

på deras värdighet, medan orkestern gav touche och publiken applåderade.

Sedan kom den punkt på programmet som vid tillfällen som detta tar det största utrymmet i tidsschemat, nämligen framförandet av hälsningar. Från den långa raden av gratulanter skiljde sig särskilt representanten för den danska ingenjörsföreningen, direktör G. Dithmer, genom den fryntlighet och hjärtevärm med vilken han framförde sin hyllning. Det skämtsamma inslaget bestods av professor Jarl Salin från Åbo Akademi och det kanske mest framåtriktade talet hölls av Kemist-samfundets ordförande, tekn. dr Gösta Silén, som hoppades på ett ännu intimare samarbete mellan samfundet och föreningens avdelning för kemi.

Efter det publiken fått njuta av de vackra tonerna av Alfvéns Elegie, höll bergsrådet G. M. Nordenswan ett glänsande både på fakta och tankar rikt festföredrag. Som motto citerade han Polyteknikernas marsch, skriven för ca 75 år sedan av dåvarande studeranden vid Polytekniska Institutets i Finland avdelning för arkitektur, sedermera skalden och författaren Karl August Tavaststjerna.

»Vi äro en släkt, som av anor ej vet,  
av forntida bragder och ära,  
vi äga ej minnen, men i våra fjät  
skall framtiden skördarna skära.»

Det är en för länge sedan glömd dikt, som aldrig tonsatts, men de citerade inledningsorden rymmer i all sin frejdiga tillspetsning ett stort mått av klarsyn och sanning.

Huvuddelen av talet utgjorde en redogörelse för den tekniska utvecklingen i Finland under de gångna sjuttiofem åren.

Den ständigt ökande energikonsumtionen kommer att leda till att våra vattenkraftresurser efter kanske 15 år är helt tagna i anspråk. Detta är ett bekymmer i och för sig, men talaren gick vidare. En människas prestation av mekaniskt arbete rör sig om 200—250 kWh per år. Den nuvarande kraftproduktionen om fem miljarder kWh motsvarar alltså 20 millioner människors årliga grovarbete. Vi kan bildligt talat förfoga över 5 robot-slavar per invånare i detta land och kommer inom några år att ha 10, kanske 15 till vårt förfogande.

Denna enorma osynliga arbetsstyrka skapar reella betingelser för ökad produktion och ökad stegring av levnadsstandaren, komforten, lyxen och fritiden, allt i enlighet med mänsklig-hetens käraste drömmar. Men, säger den betänksamme skeptikern, en saklig och fridsam fördelning av dessa allmänt åtrådade hävor måste betecknas som ett snart sagt olösligt problem på mänsklighetens nuvarande själsliga utvecklingsstadium. Någon

väg ut ur detta kaos tycks vetenskapen inte ha upptäckt bland atomvärldens miljondedels millimeter och solsystemets miljard-joner, men väl en rätt så handgriplig chans till hela problemets eliminering genom plötslig utrotning av allt liv på vår planet.

Det var ett skrämmande perspektiv föredragshållaren ut-målade. Han tröstade emellertid publiken med att mänsklig-heten genom hela historien gått från klarhet till klarhet och slutade i förvissningen om att vi vid tiden för nästa jubileum skall se tillbaka på våra nuvarande problem såsom på för länge sedan uppklarade bagateller.

När publiken applåderade »den gamla skeptikern» tackade den för en instruktiv översikt över de förbluffande framsteg vårt tekniska liv undergått under ett trekvartssekel, men för-visso också för de avslutande orden.

Till slut lade Sibelius' Pastorale sordin på de ödestankar som väckts.

### Summary

The paper relates the celebration of the 75 years jubileum of the Technical Society in Finland at the Festival Hall of Helsing-fors University on April 2, 1955.

*Harald Nyberg*

## Notiser — Uutisia

### *International Congress on Catalysis in 1956*

An International Congress on Catalysis will be held in Philadelphia, Pennsylvania from September 10 to 14, 1956. It will be sponsored jointly by The National Science Foundation, The Catalysis Club of Philadelphia, The Catalysis Club of Chicago, and the University of Pennsylvania. This will be the first international meeting on catalysis to be held in America and will cover heterogeneous as well as subjects of homogeneous and bio-catalysis. All papers presented at the meeting will be preprinted to facilitate discussion.

The National Science Foundation has given a grant to the sponsors of the Congress to enable them to offer some financial support to scientists who could not otherwise attend the meeting. Additional funds are being raised by subscription. Prof. Hugh S. Taylor, Mr. Eugene J. Houdry, and Sir Eric Rideal have been named honorary chairmen of the Congress. Dr. A. Farkas is in charge of program arrangements. All inquiries concerning this meeting and its organization should be directed to Dr. H. Heinemann, Executive Secretary of the International Congress on Catalysis, c/o Houdry Process Corporation, P. O. Box 427, Marcus Hook, Pennsylvania.

*Pyridinverbindungen* werden in steigendem Masse in der pharmazeutischen Industrie eingesetzt. Einen Weg zur Synthese von solchen pyridinhaltigen Arzneimitteln bildet die Synthese mit den neuerdings von der Firma Dr. F. Raschig G.m.b.H., Ludwigshafen/Rhein, erzeugten Pyridinaldehyden, die sich durch besondere Reaktionsfreudigkeit auszeichnen. Diese Pyridinaldehyde sind auch das Ausgangsmaterial für eine ganze Anzahl bisher schwer zugänglicher Folgeprodukte, wie Pyridyl-carbinole, Pyridoin, Pyridyl der Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäuren, Picolinsäure-thioamid u.ä.

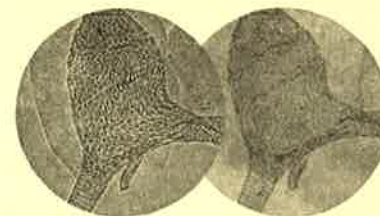
### *Skandinaviska standardmetoder för livsmedelundersökning*

Nordiska Metodikkommittén för livsmedel, vilken konstituerade sig för 7 år sedan i ändamål att utarbeta för de nordiska länderna gemensamma standardmetoder för undersökning och kontroll av livsmedel, har tills dato publicerat 16 standardblad. Dessa utkomma som lösa blad i normalformat A 4. Texten är på något av de skandinaviska språken (svenska, danska och norska) och engelska. De publicerade 16 metoderna äro följande:

1. Bestämning av borsyra.
2. Bestämning av bensoesyra.
3. Bestämning av salicylsyra.
4. Kemiska metoder för kontroll av disk å offentliga bespisningsställen.
5. Bakteriologiska metoder för kontroll av disk å offentliga bespisningsställen.
6. Bestämning av kväve enligt Kejl Dahl.
7. Bestämning av aska i spannmål och spannmålsprodukter.
8. Bestämning av myrsyra.
9. Reduktasprovet för mjölk.
10. Kvantitativ bestämning av fett i mjölk, grädde och mjölkkonserver.
11. Bestämning av torrs substans, aska, klorider och surhet i mjölk, grädde och mjölkkonserver.
12. Bestämning av specifika vikten, fryspunkten och brytningsexponenten i mjölk och grädde.
13. Bestämning av vattenhalten i spannmål och spannmålsprodukter.
14. Bestämning av vattenhalten i bröd.
15. Kemiska analysmetoder för malt drycker.
16. Bestämning av svavelsyrighet i livsmedel.

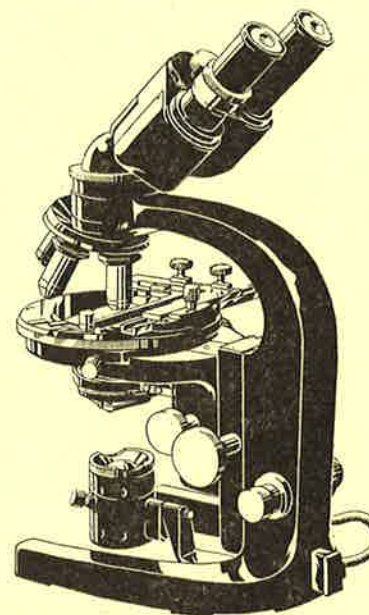
Metoderna distribueras av Teknisk Forlag A/B i Köpenhamn och kunna beställas från Akademiska Bokhandeln i Helsingfors. Nuvarande pris är 36: — per styck.

B. Willberg



## FASKONTRAST

— dagens lösen  
i mikroskopi



Framhåver på rent optisk väg  
strukturen i ofärgade preparat  
och ger en i alla detaljer tydlig  
och kontrastrik bild.

Ett värdefullt hjälpmedel för all  
forskning: inom

cellulosa- och pappersindustrin  
textilindustrin  
livsmedelsindustrin  
läkemedelsfabrikation  
kemisk industri  
bryggerier  
tvålfabriker

överallt, var mikroskopet kom-  
mer till användning, ger *fasmik-*  
*roskopet* en naturtrognare, detalj-  
rikare bild och säkrare resultat.

Ensamförsäljning i Finland:

**A. ILMONEN Ab.**

Helsingfors, Mariegatan 12

Telefon 29 349

WILD M 10 BRdC binokulärt, med  
4 fas-achromatobjektiv,

förstoringar 50× — 1275×

riktpris 135 000: —

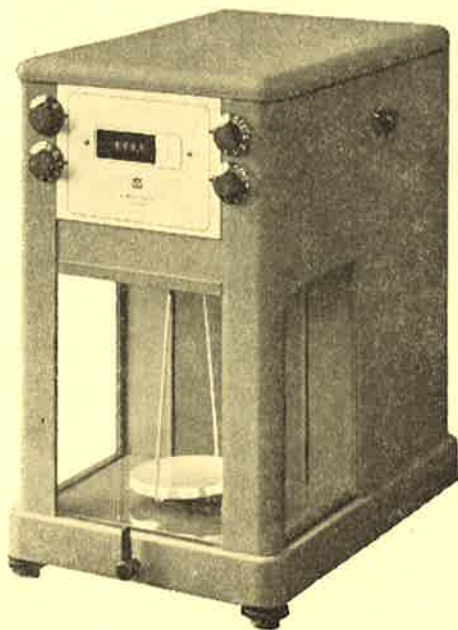
inbyggd belysning 11 000: —

fotoutrustning 27 000: —

**WILD**  
**HEERBRUGG**

SCHWEIZ

# Mettler Analysvåg



- Snabb
- Säker
- Stabil
- Stadig
- Tillförlitlig



**G. W. BERG & Co**

Helsingfors — Fabiansg. 14

Tel. 11 541