

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

REDAKTÖR — TOIMITTAJA

**Harald Nyberg**

INNEHÅLL — SISÄLTÖ

Arne Fredga: Steriska effekter hos syntetiska växthormoner ( <i>The Stereoisomeric Effects in the Synthetic Growth Hormones</i> ) .....	65
Anders Ringbom: Användning av kelatkomplex vid kemisk analys ( <i>The Use of Chelating Agents in Chemical Analysis</i> ) .....	82
T. Brehmer und P. Alha: Die katodische Ausfällung des Indiums aus EDTA-Lösungen ( <i>The Cathodic Precipitation of Indium in Sesqueterne Solution</i> ) .....	95
J. B. son Bredenberg: Strukturen för xantoperol, en substans från enved ( <i>referat</i> ) .....	105
Finska Kemistsamfundets verksamhet .....	105
Jacobus Sundman: Komplexon som läkemedel ( <i>referat</i> ) .....	106
Kemiska Sällskapet i Åbo verksamhet .....	109
Notiser — Uutisia .....	111
Innehåll 1956 Sisältö .....	112

**BDH** .....

## AnalaR-kemikalier

Uppskattade av kemister vid  
allehanda laboratoriearbeten

B.D.H.-produkterna omfattar organiska och oorganiska finkemikalier, vilka används vid forskning och analytiska arbeten. AnalaR-kemikalier, mikroanalytiska reagenser, organiska reagenser för undersökning av metaller, aminosyror och andra biokemikalier, indikatorer, mikroskopfärger, lösningar för kliniska analyser, testningsutensilier för speciella ändamål. Varuförteckningen upptar mer än 6000 produkter.

THE BRITISH DRUG HOUSES Ltd.  
B.D.H. Laboratory Chemicals Group  
Poole, England



## DROGCENTRAL Ab

Helsingfors, Vilhelmsgatan 4  
Tel. 61 451, interurb. A 84 15



Beskrivande  
broschyr tillsändes på begäran

**BAUSCH & LOMB**  
*Spectronic 20*  
**COLORIMETER**

En mångsidigt användbar  
ultramodern "gitter"-  
spectrofotometer och colori-  
meter i händigt format till  
överkomligt pris.

**O/Y AGA-BALTIC A/B** HELSINGFORS

Sörnäs Strandväg 31 Tel. 70 551 (växel)

# FINSKA SUOMEN KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

65 årg.

1956 N:o 3—4

65 vuosik.

Utgiven av — Julkaisija  
Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura  
Styrelse — Hallitus

JACOBUS SUNDMAN — MAGNUS ALFTHAN — TERJE ENKVIST  
J. GRIPENBERG — CH. GUSTAFSSON — WALDEMAR JENSEN  
OLOF JERNSTRÖM — GÖSTA SILÉN

Sekreterare — Sihteeri  
PER FALCK, Eriksgatan 44 B Eerikinkatu, tel 24 455 puh  
Kassör — Rahastonhoitaja

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

Arkivarie — Arkistonhoitaja  
NITA GRÖNVIK, S. Hesperlagatan 4 E. Hesperiankatu tel 44 01 01, 44 73 99 puh

Redaktör — Toimittaja  
HARALD NYBERG, Parkgatan 7a A Puistokatu tel 61 768, 62 47 00 puh

## Steriska effekter hos syntetiska växthormoner

*(The Stereoisomeric Effects in the Synthetic Growth Hormones)*

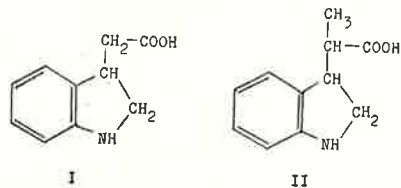
*Arne Fredga*

*Uppsala Universitet, Uppsala*

Med växthormoner kan man förstå rätt olika kategorier av ämnen och som ofta är fallet ha olika aukteriteter rätt olika definitioner. I det följande kommer jag att uppehålla mig vid en speciell grupp av ämnen, de som äga *auxinverkan*. Därmed **menas** vanligen ämnen, som befordra tillväxten av skott hos gröna växter längs den *longitudinala* axeln och som äro verksamma i mycket små koncentrationer.

För några decennier sedan, på 20- och 30-talet, isolerade Kögl ur biologiskt material tre verksamma ämnen, auxin A, auxin B och heteroauxin. Deras formler finner man numera även i rätt elementära läroböcker, men den fortsatta utvecklingen inom växtfysiologien är rätt anmärkningsvärd. Auxin A och B ha ej

kunnat återfinnas av andra forskare, och jag har vid privatsamtal hört erfarna växtfysiologer uttrycka tvivel på deras existens. Även i litteraturen kommer en hövlig skepsis till synes. Heteroauxinet däremot, vilket snart befanns identiskt med den förut kända indol-3-ättiksyran (I), är en mycket påtaglig realitet och har i hög grad tilldragit sig forskarnas intresse. Måhända representerar denna syra det enda naturliga auxinet.



I växten bildas indol-3-ättiksyran med största sannolikhet ur tryptofan. Man har ur växtmaterial isolerat både syrans aldehyd och dess nitril; om dessa ha självständig auxinverkan eller om de i biologiska sammanhang endast representera förstadier till syran förefaller ännu ovisst.

Kögl framställde också syntetiskt  $\alpha$ -[indol-3]-propionsyran, (II), som han uppdelade i optiska antipoder och undersökte med olika biologiska test<sup>1,2</sup>. Han fann därvid ganska anmärkningsvärda förhållanden. Innan jag går närmare in på dessa bör jag kanske nämna några ord om de testmetoder, som användas för att påvisa auxinverkan, men jag vill förutskicka att jag därvid rör mig på ett område, där jag egentligen inte hör hemma. De viktigaste testen äro följande.

*Avena-kröknings-testet* (ofta kallat *coleoptilletestet*). Spetsen på en groddplanta av havre avskäres och provet, vanligen uppsuget i en liten tärning av agargelé, anbringas excentriskt på snittytan (fig. 1a). Föreligger auxinverkan växer skottet kraftigare på den sida där provet anbragts, skottet kröker sig (fig. 1b) och krökningsvinkeln tjänar som mått på effekten.

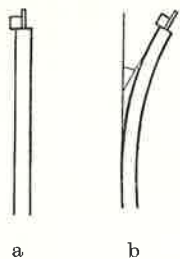


Fig. 1. Avena-kröknings-test.

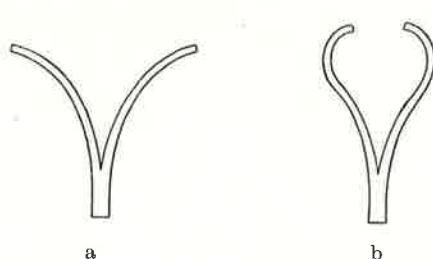


Fig. 2. Årt-test.

*Avena-cylinder-testet*. Groddplantor av havre skäras i små stycken (»cylindrar») av bestämd längd, som läggas i en näringslösning, försatt med det ämne, som skall provas. Längdtillväxten mätes och jämföres med kontroller som legat i auxinfri näringslösning.

*Årt-testet*. På en ung ärtplanta avskäres ett stycke av stjälken, c:a 3 cm långt. Det klyves efter större delen av sin längd, varvid de båda hälfterna böja sig utåt (fig. 2a), och placeras i provlösningen. Vid positiv auxineffekt sker nu en ojämn tillväxt så att de båda hälfterna kröka sig inåt (fig. 2b). Testet är närmast kvalitativt då en mätning av krökningen är mycket vanskelig. Ett kvantitativt mått på effekten kan dock fås genom att pröva ett antal lösningar, exempelvis inom koncentrationsområdet  $10^{-3}$ — $10^{-9}$ , och notera den lägsta koncentration som ger tydligt utslag.

*Rot-test*. Härvid kunna olika växtarter komma till användning exempelvis krasse, lin eller vete. Man mäter rottillväxten hos groende frön, som placerats i provlösningen och jämför med kontroller. Egendommeligt nog yttrar sig auxinverkan i detta fall som en *hämning* av rottillväxten. Här liksom i avena-cylinder-testet brukar resultatet återges i ett diagram, där växthormonets koncentration anges i logaritmisk skala. Ett exempel visar fig. 3 (sid. 71) där ordinatan anger rottillväxten i % av kontrollernas. Som mått på auxinverkan användes ofta den koncentration, som ger en hämning av 50 %. Vid arbetena i Uppsala har linrotstestet, även kallat S-test, spelat en framträdande roll.

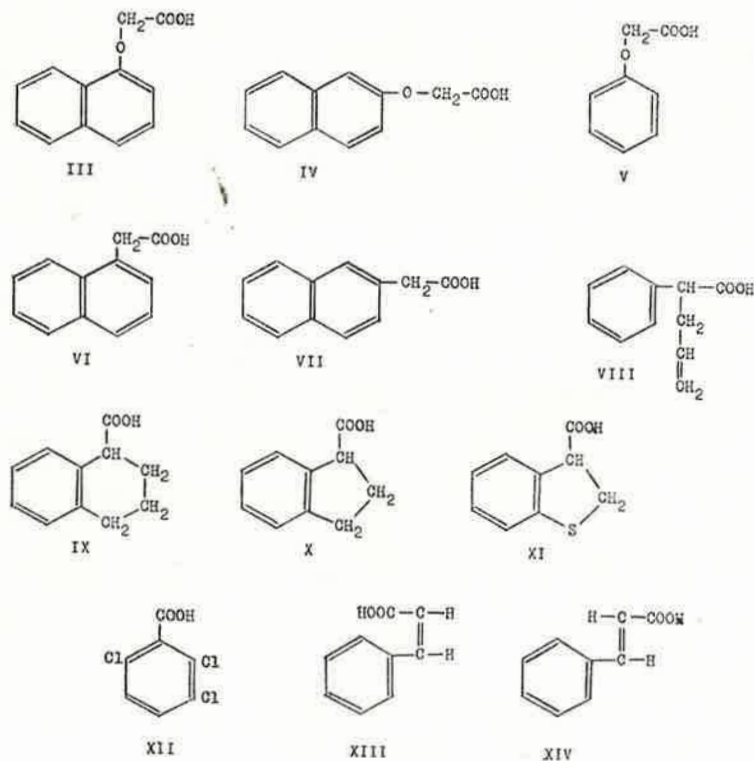
För samtliga testmetoder finns naturligtvis en mängd (delvis mycket rigorösa) detaljföreskrifter rörande de olika momenten i förfaringssättet.

Det har mer och mer visat sig att den biologiska effekten kan utfalla rätt olika i olika test. Detta ger vid handen att det som vanligen kallas auxinverkan kan vara en ganska komplicerad funktion, där olikartade inflytanden kunna göra sig gällande. Det skulle dock föra för långt att här gå in på dessa mer växtfysiologiska frågeställningar.

För att nu återgå till  $\alpha$ -[indol-3]-propionsyran (II) fann Kögl att (+)-formen i avena-kröknings-testet var c:a 30 gånger verksamare än (—) formen. I cylindertestet fann han däremot ingen säker skillnad mellan antipoderna, och han drog därav den slutsatsen att det i krökningstestet var fråga om olika transport-hastighet inom växten. Den steriska effekten skulle alltså vara av sekundär natur och inte ha något att skaffa med auxinverkan som sådan. Det faktum att det naturliga auxinet, indol-3-ättiksyran, saknar asymmetrisk kolatom syntes ge ett visst stöd för denna uppfattning och bidrog i varje fall att avlänka intresset från stereokemiska frågeställningar.

Emellertid upptäckte man snart auxinverkan hos ett tämligen stort antal ämnen, vilkas struktur mer eller mindre erinrade om indol-ättiksyran. Som gemensamt karakteristikum fann man ett aromatiskt ringsystem och en grupp av sur karaktär, vilken ej borde ligga i ringens plan. Det visade sig dock snart att dessa ämnen ej kunde helt ersätta det naturliga auxinet. Tydligt kan den tillväxtstimulerande effekten hos de syntetiska auxinerna inte styras eller hållas under kontroll av växtens enzym-system, varför tillväxtprocessen urartar och plantan dör; man säger ibland att den »växer ihjäl sig». Då känsligheten hos olika växter kan vara mycket olika ha syntetiska tillväxthormoner fått stor användning för bekämpande av ogräs eller annan icke önskvärd vegetation.

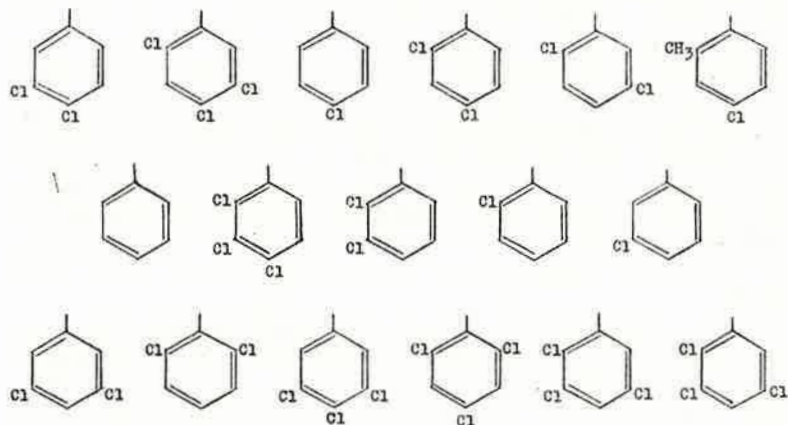
Några exempel på de viktigaste typerna av syntetiska växthormoner ge formlerna III—XIV. Översta raden visar några aryl-oxi-ättiksyror av vilka särskilt 2-naftoxi-ättiksyran (IV) har stark effekt. De motsvarande  $\alpha$ -propionsyrorna och  $\alpha$ -n-smörnsyrorna äro någorlunda likvärda med ättiksyror men em kedjan förlänges ytterligare avtar effekten snabbt. Detsamma



är fallet om kolkedjan grenas; redan aryloxi-*iso*-smörnsyrorna ha närmast karaktären av anti-auxiner. (Med anti-auxiner eller auxin-antagonister förstås ämnen, som motverka eller upphäva effekten av starka auxiner.)

I andra raden återges några aryl-karbonsyror (VI—VIII). Egendomligt nog är det i detta fall 1-naftyl-derivatet (VI) som har stark effekt medan 2-naftylföreningen (VII) är nästan överksam. Även här äro homologer med asymmetrisk kolatom undersökta. Tredje raden visar några rätt verksamma föreningar av en tredje typ: bicykliska karbonsyror med delvis hydrerat ringsystem. Sista raden slutligen upptar några typer, som anföras för fullständighetens skull men som egentligen sakna intresse i detta sammanhang då de ej uppträda i optiskt aktiva former. Benzoesyror visa tillväxtreglerande egenskaper endast vid substitution med halogen i speciella lägen, t.ex. i föreningen XII. Man har sökt förklara effekten så att de båda orto-substituenterna skulle tvinga karboxylen ut ur ringsystemets plan, varigenom de nyssnämnda strukturella kraven skulle vara uppfyllda. Värdet av denna förklaring synes mig dock diskutabelt. Hos kanelsyran är *cis*-formen (XIII) påtagligt aktiv medan *trans*-formen (XIV) är överksam eller, enligt vissa forskare, antagonistisk.

I syror av typerna III—V har införande av halogen i benzol-kärnan ett starkt inflytande på auxineffekten. Halogenen kan verka både positivt och negativt och dess ställning i förhållande till sidokedjan är därvid av utslagsgivande betydelse. Särskilt derivaten av fenoxi-ättiksyran (V) ha därvid blivit föremål för undersökningar. Man kan som en första approximation indela dem i tre grupper som återges i formelschemat härnedan. Översta raden visar de lägen hos halogenen, som ge stark auxineffekt; i vissa sammanhang kan en halogen ersättas av metyl eller



annan icke alltför stor alkylgrupp. 2-Metyl-4-klor-fenoxiättiksyran är i likhet med 2,4-diklor-fenoxiättiksyran en känd ogräsbekämpare. I mellersta raden återfinnas de substitutions-typer, som ge medelmåttig eller svag auxinverkan; till denna grupp hör även den osubstituerade benzolkärnan. I nedersta raden ha vi slutligen de lägen hos halogenen, som medföra *anti*-auxineffekt. Det är inte lätt att ur detta material dra några generella slutsatser. En tillsynes obetydlig ändring i strukturen kan flytta en förening från första till tredje gruppen. Två iakttagelser kan man dock göra. Klor i para-ställning till sidokedjan tycks befördra auxineffekten medan två symmetriskt placerade kloratomer (2,6- eller 3,5-ställning) undantagslöst ge anti-auxineffekt. Anmärkningsvärt är att substitution i 2,6-ställning hos fenoxi-karbonsyror ger anti-auxineffekt medan den hos benzoesyror, som vi nyss sett, är ett nödvändigt villkor för positiv auxinverkan.

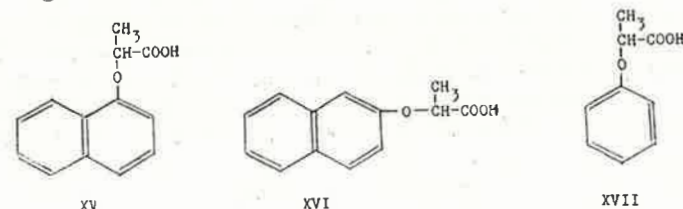
Derivat av i naturen förekommande fenoler, t.ex. thymol, carvacrol och eugenol, infoga sig naturligt i schemat och visa inga iögonenfallande egenskaper.

De föreställningar man utvecklat om substituenternas inflytande på auxineffekten ha inte lämnat arbetshypotesens stadium. Vissa forskare anse, att det väsentliga är molekylens förmåga att adsorberas eller på annat sätt fixeras vid ett hypotetiskt substrat, varvid såväl polära som steriska faktorer kunna vara av betydelse (jfr kanelsyrorna). Andra söka förklaringen i reaktionsförmågan, t.ex. i möjligheten till utbildning av kinoida system.

Omkring 1950 vaknade intresset för de steriska effekterna ungefär samtidigt på flera håll i världen. Iakttagelser publicerades av Thimann (Harvard)<sup>3</sup>, Veldstra (Amsterdam)<sup>4</sup>, Wain (Wye College, England)<sup>5</sup> och Mitsui (Kyoto)<sup>6</sup> samt av mig och Matell (Uppsala)<sup>7,8</sup>. Ifråga om de biologiska försöken ha vi haft förmånen att samarbeta med laborator (numera professor) B. Åberg vid Lantbrukshögskolan. Jag skulle tro att alla i likhet med oss i Uppsala gingo ut från Kögls gamla iakttagelser, och att man därvid hade på känn att teorien om transport-hastigheten inte kunde rymma hela sanningen. Man fann också snart att denna misstanke var befogad; utpräglad skillnad mellan antipoder uppträdde även i sådana test (t.ex. cylindertestet), där sekundära effekter i stor utsträckning kunna anses eliminerade.

För oss i Uppsala synes det sannolikt att de steriska effekterna förr eller senare måste träda i förgrunden vid ett fördjupat studium av auxinverkans mekanism. I de optiskt aktiva syntetiska växthormonerna har man ett forskningsinstrument, som

åtminstone i vissa hänseenden är finare, mera specialiserat än den naturliga, optiskt inaktiva indolättiksyran. Det föreföll oss därvid av stor betydelse att fastställa om det föreligger ett generellt samband mellan auxinverkan och sterisk konfiguration. Kunde ett dylikt samband fastställas borde man omvänt ur auxinverkan hos optiska antipoder kunna sluta till konfigurationen. För mig personligen var denna synpunkt icke den minst väsentliga.



Våra arbeten över konfigurativa samband inriktades i första hand på aryloxi-karbonsyror. Det befanns att (—)-[1-naftoxi]-propionsyra (XV), (+)-[2-naftoxi]-propionsyra (XVI) och (+)-fenoxi-propionsyra (XVII) ha starkare auxineffekt än respektive antipoder; hos 2-naftoxiföreningen är skillnaden som framgår av fig. 3 mycket stor. Anmärkningsvärt är att den första av

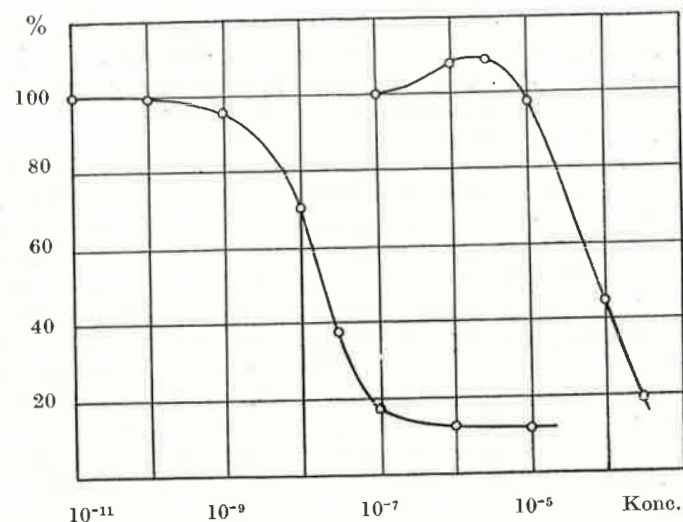
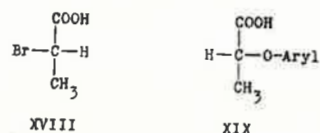


Fig. 3. Effekt av (+)-[2-naftoxi]-propionsyra och motsvarande (—)-förening i limrotstest (enligt Åberg). Den förra (vänstra kurvan) visar typisk stark effekt med 50 %-ig hämning av rottillväxten redan i närheten av koncentrationen 10<sup>-8</sup>. Den senare (högra kurvan) visar först svag stimulation i koncentrationsområdet 10<sup>-2</sup>—10<sup>-5</sup> och därefter stark hämning vid högre koncentrationer.

syrorna har avvikande vridningsriktning. Vid preparativa försök framgick dock att de mer verksamma antipoderna samtliga kunde framställas ur L-(—)-brompropionsyra genom omsättning med respektive fenoler. Vid lämpliga arbetsbetingelser (lika för alla syror) inträdde härvid ingen nämnvärd racemisering. Då det steriska förloppet rimligen bör ha varit likartat i de tre fallen kan man sluta att de nämnda syror, trots olikheten i vridningsriktning, ha samma konfiguration. Man kan faktiskt gå ännu ett steg längre. Enligt gängse uppfattning bör omsättningen mellan brompropionsyra och fenolat under ifrågasvarande betingelser medföra fullständig Waldensk omställning. Ur L-(—)-brompropionsyra (XVIII) bör man därvid få D-aryl-oxi-propionsyra (XIX) och man kommer på detta sätt fram till



den absoluta konfigurationen. Härvid har man dock postulerat riktigheten av gängse teorier om det steriska förloppet vid substitutionsreaktioner, och en kontroll kunde därför synas motiverad.

Det konfigurativa sambandet mellan syror XV—XVII kunde bekräftas med den s.k. kvasiracemat-metoden. Då denna metod spelat en stor roll i de följande arbetena är det kanske motiverat att här presentera den något närmare.

Även i rätt elementära läroböcker får man veta att ett racemiskt ämne i fast form ofta är en verklig molekylförening mellan de båda antipoderna, representerande en särskild fas i tillståndsdiagrammet (äka racemat). Mera sällan har man en mekanisk blandning av antipoderna (konglomerat) eller en fast lösning (pseudoracemat). Vilken av dessa eventualiteter, som föreligger i ett visst fall, kan vanligen enklast avgöras genom studium av smältpunktsdiagrammet för blandningar av antipoderna. Vid konglomerat fås ett enkelt eutektikum och vid pseudoracemat en kontinuerlig kurva, medan man vid ett äka racemat får två eutektika och mellan dem ett maximum vid 50 %. Då antipoderna äro identiska ifråga om skalara egenskaper blir ett dylikt diagram alltid symmetriskt, men i övrigt kan dess allmänna typ variera inom vida gränser. Oftast smälter det äka racematet högre än antipoderna, men talrika exempel på motsatsen äro kända.

Har man nu i stället för två optiska antipoder två strukturellt mycket närstående ämnen av *motsatt* konfiguration, t.ex. ett benzolderivat och motsvarande tiofenderivat, kan man få

motsvarande fall, konglomerat, fast lösning (mycket ovanligt) eller molekylförening vid 50 mol-%. I sistnämnda fall föreligger tydligen en analog till ett äka racemat ehuru diagrammet naturligtvis ej blir symmetriskt. För dylika molekylföreningar har man använt olika benämningar, men numera kallas de vanligen kvasiracemat. Ofta är kvasiracematet isomorft med de äka racemat, som de ingående komponenterna kunna bilda med sina verkliga antipoder.

Strukturellt närstående ämnen med *samma* konfiguration ge ofta diagram som visa partiell eller fullständig blandbarhet i fast fas (isomorfi), men det händer också att man får diagram av vanlig eutektisk typ.

Molekylföreningar av ifrågasvarande karaktär påvisades först av Centnerzwer<sup>9</sup> och senare oberoende av honom av Delépine<sup>10</sup> men först Timmermans<sup>11</sup> har påpekat att man här har en väg till konfigurationsbestämning. Metoden har därefter huvudsakligen prövats och utvecklats i Uppsala<sup>12</sup>. Som belysande exempel kan jag anföra benzyl-bärnstenssyran (XX) och 2-

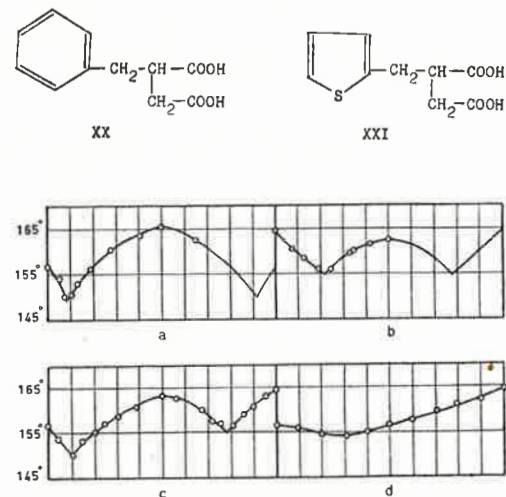


Fig. 4. Smältpunktsdiagram för olika system av benzyl-bärnstenssyra (XX) och 2-thenyl-bärnstenssyra (XXI). a) (+)- och (—)-XXI. — b) (+)- och (—)-XX. — c) (—)-XX och (+)-XXI. — d) (+)-XX och (+)-XXI.

thenyl-bärnstenssyran (XXI). Fig. 4a visar smältpunktsdiagrammet för antipoderna av tiofenderivatet och fig. 4b motsvarande diagram för benzolderivatet. Båda visa förekomsten av äka racemat; hos tiofenföreningen smälter detta högre, hos benzolföreningen lägre än antipoderna. Prövar man nu systemet (+)-tiofenderivat-(—)-benzolderivat får man en molekyl-

förening i förhållandet 1:1. Denna är isomorf med de båda äkta racematet och diagrammet (fig. 4c) ser ut som ett naturens försök till kompromiss mellan kurvorna i fig. 4a och 4b. Tiufen- och benzolderivat av *samma* vridningsriktning ge däremot en kurva (fig. 4d) som antyder långt gående, möjligen fullständig blandbarhet i fast fas. Man behöver i detta fall inte tvivla på att de syror som ha *samma* vridningsriktning också ha *samma* konfiguration.

Då detta förfaringssätt tillämpades på syror XV till XVII befanns det att den mellersta syran (XVI) gav kvasiracemat med de båda andra och att de på preparativ väg vunna resultaten därigenom bekräftades. Som illustration återges diagrammen för syror XV och XVI. Båda ge var för sig äkta racemat med rätt skilda smältpunkter (fig. 5a och b). Hos den ena förekom-

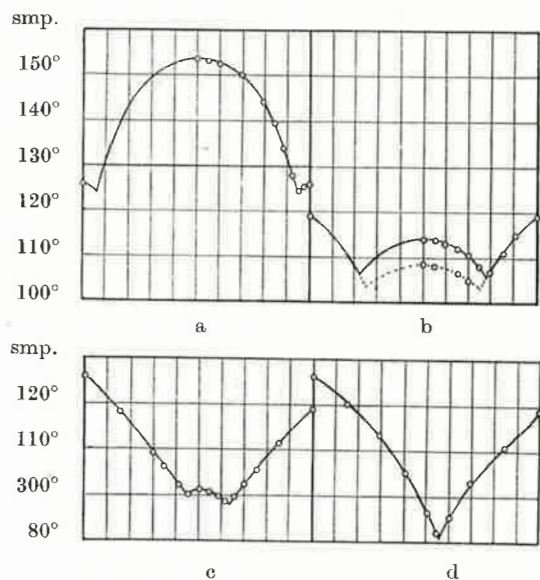


Fig. 5. Smältpunktsdiagram för olika system av  $\alpha$ -[1-naftoxi]-propionsyra (XV) och  $\alpha$ -[2-naftoxi]-propionsyra (XVI). a) (+)- och (—)-XV. — b) (+)- och (—)-XVI. — c) (—)-XV och (—)-XVI. — d) (+)-XV och (—)-XVI.

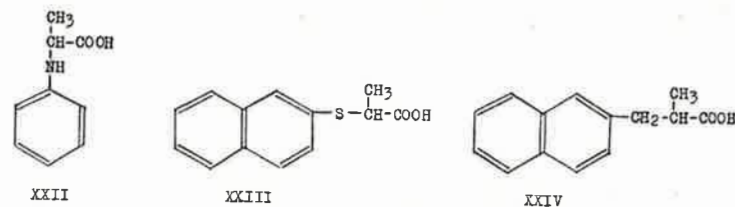
mer till och med en instabil form av racematet, som ger sig tillkänna genom dubbla smältpunkter. Kvasiracematet bildas här av syror med *samma* vridningsriktning (fig. 5c); dessa ha alltså *motsatt* konfiguration i bästa överensstämmelse med de preparativa resultaten. Maximet är här tämligen svagt utvecklat vilket är naturligt då de båda komponenterna visa rätt påtaglig skillnad i struktur (och därmed i molekylens yttre form). I över-

ensstämmelse härmed ge syror med *samma* konfiguration ett enkelt eutektikum utan tecken till blandbarhet i fast fas (fig. 5d). En fullständig bestämning av kristallstrukturen hos kvasiracematet skulle här vara av intresse och en dylik undersökning är också planerad.

Genom arbeten huvudsakligen av Matell<sup>13,14,15,16</sup>, är nu bortåt ett tjugotal aryloxi-karbonsyror med mer eller mindre framträdande auxineffekt uppdelade och undersökta. Den konfigurativa anslutningen har kunnat verkställas med kvasiracemat-metoden och resultaten ha i rätt stor utsträckning kunnat ytterligare bestyrkas genom vridningsmätningar i olika medier. Hos samtliga syror med nämnvärd auxineffekt föreligger en tydlig skillnad mellan antipoderna och den högre effekten tillkommer undantagslöst D-formen (XIX). Hos flertalet av syror visar denna form också högeravridning. I några fall där D-formen har stark verkan är L-formen en påtaglig anti-auxin.

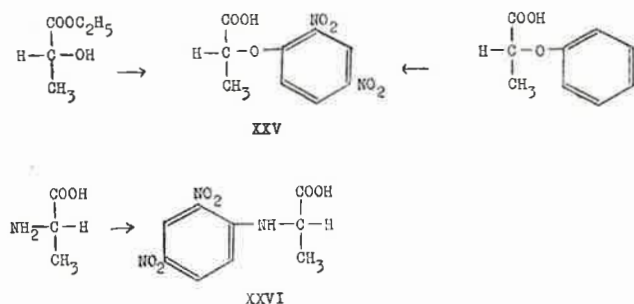
Även några syror, där båda antipoderna på grund av substitutionen i benzolkärnan bör vara anti-auxiner, ha blivit undersökta<sup>17</sup>. Dit hör t.ex. 2.4.6-triklor-fenoxi-propionsyra. Även här synes det föreligga en påtaglig skillnad i det L-formerna ha en starkare och mera typisk antagonistisk effekt. Materialet är dock ännu för sparsamt för att tillåta generella slutsatser.

Utbytes etersyret i aryloxi-karbonsyror mot NH, S eller CH<sub>2</sub> kvarstår fortfarande en viss auxinverkan, starkast hos NH-föreningarna, som komma rätt nära aryloxi-syror, svagast vid CH<sub>2</sub>. Matell har undersökt föreningarna XXII—XXIV. I alla



fallen hade den högeravridande formen starkare biologisk effekt än antipoden, men konfigurationen kunde icke fastläggas då några kvasiracemat med motsvarande oxisyror icke erhöles<sup>13,18</sup>. Även direkta kemiska metoder slogo fel, men resultatet av Matells försök i denna riktning<sup>19</sup> kan vara värt att omtala.

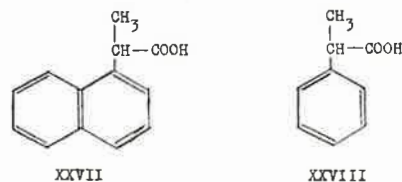
Ur estern av D-mjölksyra erhöles med 2.4-dinitro-klor-benzol en vänstervridande 2.4-dinitro-fenoxi-propionsyra (XXV). Samma syra erhöles genom nitring av (+)-fenoxi-propionsyra och därmed har man en säker kontroll på denna syras D-konfiguration; ingendera reaktionen har berört asymmetri-centrum. På analogt sätt erhöles ur naturligt L-alanin en dinitro-anilino-



propionsyra (XXVI), som gav kvasiracemat med dinitro-fenoxi-propionsyra (XXV). Tyvärr visade det sig, trots diverse försök, omöjligt att fastställa sambandet mellan anilino-propionsyra (XXII) och dess dinitroderivat, och då det sistnämnda inte visade någon biologisk effekt fick man ingen upplysning om de biologiskt aktiva arylamino-syrornas steriska förhållanden. Däremot erhöles ett nytt och av tidigare undersökningar helt oberoende bevis för de »naturliga» aminosyrornas L-konfiguration.

Matell ansåg sig dock ur likheten i auxinverkan mellan aryloxi-karbonsyrorna och syrorna XXII—XXIV kunna dra den slutsatsen att de högervändande formerna av sistnämnda syror äga D-konfiguration\*.

Bland aryl-karbonsyrorna är  $\alpha$ -[1-naftyl]-propionsyra (XXVII) av särskilt intresse såsom närmast högre homolog till den av växtfysiologer flitigt studerade 1-naftyl-ättiksyran (VI). Den biologiska effekten var god. I vissa test erhöles ingen skill-



\* Jag har senare (sommaren 1956) själv tagit upp denna sak och funnit att 2.4.5-triklor-anilino-propionsyra ger kvasiracemat med motsvarande triklor-fenoxisyra. Trikloranilinosyra har god auxineffekt och den verksammare formen, som är högervändande, har i överensstämmelse med Matells antagande D-konfiguration. Det kan förtjäna påpekas att den form av arylaminosyra, som har den starkare biologiska effekten, har motsatt konfiguration mot de »naturliga» aminosyrorna.

Även Matells slutsats ifråga om naftylsulfid-propionsyra (XXIII) stödes av senare preparativa försök.

nad mellan antipoderna, men i andra var skillnaden betydande; föreningen liknar alltså den av Kögl undersökta indol-3-propionsyra (II). Konfigurationen kunde fastställas genom anslutning till hydratropasyra ( $\alpha$ -fenyl-propionsyra) (XXVIII), som själv har en tämligen svag auxineffekt och vars konfiguration kan anses säkert fastlagd<sup>20</sup>. Man erhåller här ett smältpunktsdiagram med mycket väl utbildat maximum (fig. 6)<sup>21</sup>. Diagrammet för syror av samma vridningsriktning, vilket i detta fall betyder

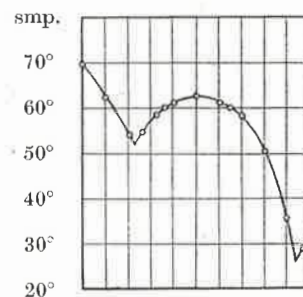
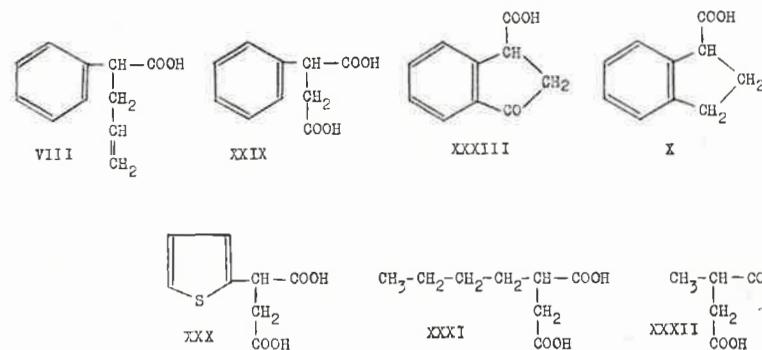


Fig. 6. Smältpunktsdiagram för systemet (—)  $\alpha$ -[1-naftyl]-propionsyra (XXVII) och (+) hydratropasyra (XXVIII).

samma konfiguration, var här mycket svårt att undersöka då eutektikum ligger vid låg temperatur och smältan där är mycket viskös. Denna kurva undersöktes därför ej i detalj men några orienterande mätningar antydde ett diagram av enkel eutektisk typ.

Till denna grupp hör också fenyl-allyl-ättiksyra (VIII), som kunde konfigurationsbestämmas genom oxidation till fenyl-bärnstenssyra (XXIX)<sup>22</sup>. Denna kunde genom undersökning av fasdiagram anslutas till 2-thienyl-bärnstenssyra (XXX); då



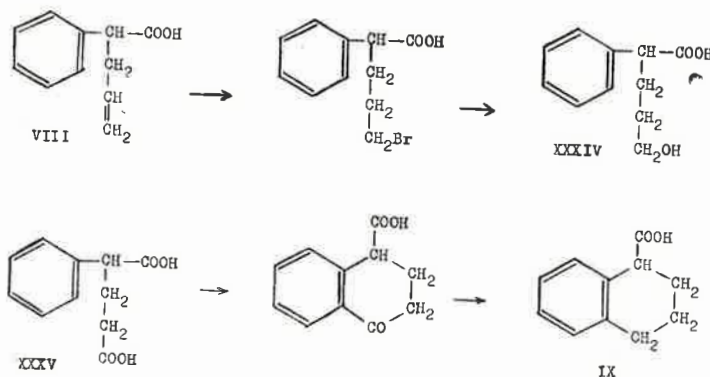
sistnämnda syra smälter under sönderdelning var man här hänvisad till röntgenmetoder<sup>23</sup>. Thienyl-bärnstenssyran gav i

sin tur genom avsvavling med Raney-nickel *n*-butylbärnstenssyra (XXXI)<sup>24</sup>, som tidigare var ansluten till metyl-bärnstenssyran (XXXII)<sup>25</sup>.

Hos de tre undersökta aryl-karbonsyrorna hade den höger- vridande formen genomgående den större biologiska effekten, och i alla fallen hade denna form D-konfiguration. Terminologien kan kanske ge upphov till tvekan. D-konfiguration innebär här att om molekylen projicieras på övligt sätt med den alifatiska kedjan vertikal och karboxylgruppen upptill kommer arylgruppen att stå till höger (liksom O-Aryl-gruppen i formel XIX).\*

Med hjälp av syrorna VIII och XXIX var det också möjligt att komma åt konfigurationen hos ett par bicykliska syror med asymmetrisk centrum i ena ringen, indan-1-karbonsyra (X) och 1.2.3.4-tetrahydro-1-naftoesyra (IX). Fenylbärnstenssyran (XXIX) kunde ringslutas till en indanon-karbonsyra (XXXIII), som vid reduktion med amalgamerad zink enligt Clemmensen gav indan-karbonsyra (X). Utbytet var skäligt magert, men den optiska aktiviteten var bibehållen<sup>26</sup>.

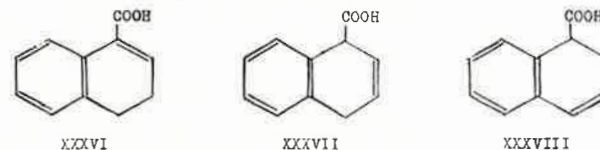
Till tetrahydro-naftoesyran (IX) förde en något längre väg över  $\alpha$ -fenyl- $\delta$ -hydroxi-valeriansyra (XXXIV) och fenyl-glutar-syra (XXXV)<sup>27</sup>. Hos båda de bicykliska syrorna har den *vänstervridande* formen högre biologisk effekt, men det visade sig att denna genetiskt hör samman med den *höger- vridande* D-fenyl- allyl-ättiksyran.



Mitsui har undersökt tre dihydro-naftoesyror (XXXVI — XXXVIII). Den första har mycket liten biologisk effekt, vilket tydligt sammanhänger med att karboxylen här ligger i eller

\* Senare har även  $\alpha$  [tionaften-3]-propionsyra blivit undersökt (B. Sjöberg, Acta chem. scand. 10, 1956, 1192). Den ansluter sig ifråga om auxinverkan ganska nära till 1-naftyl-propionsyra (XXVII), med vilken den ger kvasiracemat; även här har den mer verksamma antipoden D-konfiguration.

mycket nära ringplanet<sup>28</sup>. Syran XXXVII har däremot god effekt och betydande skillnad mellan antipoderna<sup>29</sup> och detta är ännu mer utpräglat hos syran XXXVIII<sup>30</sup>. Hos båda är den



*höger- vridande* formen verksammare men Mitsui kunde, t.ex. genom hydrering, visa att denna genetiskt hör samman med den biologiskt mera aktiva, *vänstervridande* tetrahydro-naftoesyran (IX). Även här följer den biologiska effekten konfigurationen.

Redan 1951 påpekade Veldstra att fenyl-allyl-ättiksyran (VIII) och tetrahydro-1-naftoesyran (IX) visa stor likhet i strukturellt hänseende; de äro isomera och den förra syran skulle kunna betraktas som en »öppen form» av den senare<sup>4</sup>. Veldstra menade nu att verkningsmekanismen hos dessa båda syror borde vara mycket likartad och att de antipoder, som visade större biologisk effekt kunde förväntas ha analog konfiguration. Häremot skulle kunna invändas att den alifatiska kedjan hos fenyl-allyl-ättiksyran bör visa fri vridbarhet och att det ingalunda är säkert, kanske inte ens troligt, att molekylens i allmänhet antar en konformation som liknar tetrahydro-naftoesyrans; mycket tyder ju på att molekylens yttre form är av väsentlig betydelse för auxinverkan. Våra undersökningar ha nu bekräftat Veldstras förmodanden ifråga om konfigurationen, och detta synes tala för att den av honom påpekade strukturella likheten icke endast är av formell natur utan har en reell betydelse i sammanhanget.

Avslutningsvis kan man alltså konstatera, att om en racemisk syra visar auxinverkan finner man åtminstone i vissa test en tydlig skillnad mellan antipoderna. I alla undersökta fall ha de mera verksamma formerna analog konfiguration och denna kan återföras på D-mjölksyrans.

Storleken av den steriska effekten är mycket olika. Hos vissa syror är D-formen kanske 3—5 gånger mer verksamt än L-formen; hos andra finner man en faktor av storleksordningen 100 eller 1000. I några fall är L-formen praktiskt taget överksam, i andra har den klar anti-auxinverkan. I stort sett kan man säga att om auxinverkan är stark finner man också en stor skillnad mellan antipoderna. Man får det intrycket att de svagare

växthormoner ha en mera ospecifik verkan, mindre känslig för ändringar av sterisk natur. Ännu vet man dock mycket litet om auxinverkans mekanism. Det synes mig uppenbart att man här har ett problemkomplex av stort intresse från både kemisk och botanisk synpunkt men för närvarande kan ingen säga vad som till sist kan komma ut av det.

### Summary

A general survey of synthetic growth regulators containing asymmetric carbon is given. In all cases examined as yet, there is, at least in certain tests, a marked difference in biological activity between the optical antipodes. In some cases, the difference is very great, one form being a strong auxin and its antipode showing anti-auxin activity.

The steric connections between the optically active substances have been established by various methods, especially the method of quasi-racemates. The forms showing the greater biological activity are in all cases sterically related and their configuration is analogous to that of D-lactic acid.

### Litteratur

Nedanstående referenser avse arbeten, som beröra stereokemiska frågor. Beträffande den allmänna kemiska och växtfysiologiska bakgrunden finnas flera moderna monografier exempelvis:

*L. J. Audus*, Plant Growth Substances, London 1953.

*A. C. Leopold*, Auxins and Plant Growth, University of California Press, Berkeley and Los Angeles 1955.

1. *F. Kögl*, Naturwissenschaften 25, 465 (1937).
2. *F. Kögl* and *B. Verkaarik*, Z. physiol. Chem. 280, 167 (1944).
3. *K. V. Thimann*, Plant Growth Substances (ed. F. Skoog), Univ. of Wisconsin Press, 1951, p. 29.
4. *H. Veldstra* och *C. van de Vesterinckh*, Rec. trav. chim. Pays-Bas 70, 1113 (1951).
5. *M. S. Smith* och *R. L. Wain*, Proc. Roy. Soc. B 139 118 (1951).
6. *T. Mitsui*, J. Agr. Chem. Soc. Japan 25, 186 (1951).
7. *A. Fredga* och *M. Matell*, Ark. Kemi 3, 429 (1951).
8. *A. Fredga* och *M. Matell*, Ark. Kemi 4, 325 (1952).
9. *M. Centnerzwer*, Z. physik. Chem. 29, 715 (1899).
10. *M. Delépine*, Bull. soc. chim. France [4] 29, 656 (1921).
11. *J. Timmermans*, Rec. trav. chim. Pays-Bas 48, 890 (1929).
12. *A. Fredga*, Svensk kem. tidskr. 67, 343 (1955).
13. *M. Matell*, Kungl. Lantbrukshögskolans Ann. 20, 205 (1953); här även hänvisningar till *Matells* tidigare arbeten.
14. *M. Matell*, Ark. Kemi 7, 437 (1954).
15. *M. Matell*, Ark. Kemi 8, 79 (1955).
16. *M. Matell*, Acta chem. scand. 9, 1007 (1955).
17. *M. Matell*, Ark. Kemi 9, 157 (1955).
18. *M. Matell*, Acta chem. scand. 7, 228 (1953).

19. *M. Matell*, Ark. Kemi 6, 355 (1953).
20. *A. Fredga*, Ark. Kemi 7, 241 (1954).
21. *A. Fredga*, Ark. Kemi 8, 463 (1955).
22. *A. Fredga* och *L. Westman*, Ark. Kemi 7, 193 (1954).
23. *K. Pettersson*, Ark. Kemi 7, 347 (1954).
24. *K. Pettersson*, Ark. Kemi 7, 39 (1954).
25. *M. Matell*, Ark. Kemi 5, 17 (1952).
26. *A. Fredga*, Chem. Ber. 89, 322 (1956).
27. *L. Westman*, Privatmeddelande.
28. *T. Mitsui* och *A. Tamura*, J. Agr. Chem. Soc. Japan 25, 17 (1951).
29. *T. Mitsui*, J. Agr. Chem. Soc. Japan 25, 526 (1952).
30. *T. Mitsui*, Privatmeddelande.

## Användning av kelatkomplex vid kemisk analys\*

(The Use of Chelating Agents in Chemical Analysis)

Anders Ringbom

Abo Akademi, Institutet för analytisk och oorganisk kemi

Kelater brukar definieras som komplexa föreningar, där liganden är »flertandad» eller »flerarmad». De utmärkas av ovanligt hög stabilitet, och i en åskådlig bild brukar en kelatbildare förliknas vid en bläckfisk, som med sina många armar stadigt omsluter sitt rov, dvs. en metalljon.

Kelatkomplexen har ju under de senaste åren blivit så kända att de inte torde behöva någon vidlyftig allmän presentation. Visserligen är vi fortfarande osäkra på hur kelat både skrivs och uttalas — det förefaller dock som om man i Sverige numera beslutit sig för bokstaven k med k-ljud, vilket därför rekommenderas — men vi använder dem ganska ofta. De allra flesta metaller kan på ett förundransvärt enkelt sätt titreras med kelatbildande reagenser, och även i andra sammanhang än titreringar har kelatkomplexen funnit vidsträckt användning vid kemisk analys.

Men också om kelatreagensen inte mera behöver någon elementär presentation, så behövs det kanske något annat. Genom att kelatkomplexen ryckt i förgrunden för den analytisk-kemiska forskningen översvämmas litteraturen i våra dagar av uppsatser, där kemister från världens olika hörn ger sina mer eller mindre lyckade bidrag till kelatkomplekxkemin, särskilt gäller detta de analytiska tillämpningarna. Hur skall en kemist nu egentligen orientera sig i den djungel, som håller på att växa upp i utkanterna av den organiska kemins urskogar? Hur skall han t.ex. välja mellan ett tiotal olika komplexbildare eller mellan olika metallindikatorer, huru kan han bilda sig en uppfattning om närvarande joners störande inverkan, huru kan de optimala försöksbetingelserna ernås osv.

Detta finner jag för närvarande vara den centrala punkten, och det är den frågan jag här vill behandla. Men analytikern

\* Föredrag vid Kemistdagarna i Helsingfors den 18 januari 1957

kan inte mera nöja sig med en starkt förenklad teori, som i stora drag klargör de allmänna principerna men som lämnar honom i sticket i praktiken. Han har en berättigad motvilja mot teorier, som generaliserar problemen till förenklade fall, vilka inte förekommer i verkligheten. Den utövande analytikern önskar en teori, som stämmer någorlunda och som ej är alltför komplicerad.

För att göra den följande behandlingen åskådlig vill jag starta med rätt enkla exempel för att sedan visa hur man relativt lätt kan lösa — vid första påseendet — ganska komplicerade problem.

Ur pedagogisk synpunkt är det naturligt att ansluta teorin för komplexbildningsreaktioner till teorin för neutralisationer — enligt Lewis är för övrigt en komplexbildning en art av neutralisation. Detta innebär att vi i analogi med pH-begreppet städse bör operera med ett pM-begrepp, varvid pM är den negativa logaritmen för en metalljonskoncentration.

Neutralisationskurvor, där pH:s ändring under ett titrerförlopp grafiskt framställs, torde alla kemister vara bekanta med, och motsvarande kurvor för komplexbildningstitreringar, där pM intagit pH:s plats, är lätta att förstå. Låt oss som exempel taga en titrerings av en metalljon med en komplexbildare enligt reaktionen



Reaktionen regleras av en jämviktskonstant

$$\frac{MY}{M \cdot Y} = K \quad (2)$$

Beteckningen av jonladdningar har här och i det följande bortlämnats för enkelhetens skull. Symbolerna anger direkt koncentrationer. Aktivitetskoefficienter har ej beaktats.

Några titrerkurvor uppritade på analogt sätt till neutralisationskurvor, är avbildade i Fig. 1.

Konstanten bör i allmänhet vara större än  $10^7$  för att ett tillräckligt brant språng skall uppträda. Ifall konstanten är större än  $10^{12}$  blir språnget större än vid neutralisation av en stark syra med en stark bas. Då konstanter större än  $10^{18}$  ingalunda är sällsynta för moderna kelatkomplex, inses lätt vilka möjligheter till precisionsanalys och analys av låga koncentrationer kelatbildningstitreringsarna har skapat.

Man kan lätt visa att metalljonskoncentrationen i ekvivalenspunkten har följande värde

$$M_{\text{ekv}} = \sqrt{\frac{MY}{K}} \quad (3)$$

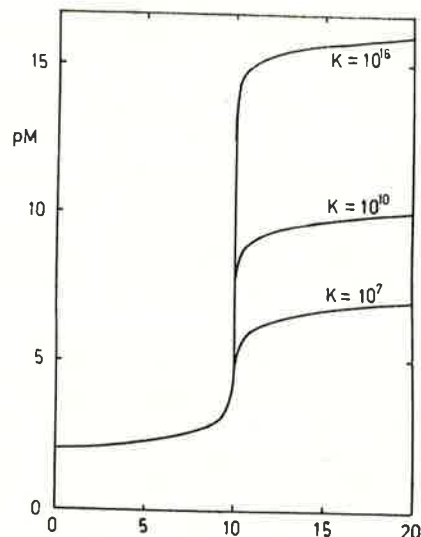


Fig. 1. Titring av 100 ml 0,01 m metallsaltlösningar med 0,1 m komplexbildare av olika komplexbildningsförmåga.

Teorin för komplexbildningsreaktioner vore ytterst enkel, ifall man blott hade att göra med de tre komponenter som ingår i ovan angivna likheter. Men i praktiken uppträder komplikationer. Som exempel må tagas den populära komplexbildaren EDTA (etylendiamintetraättiksyra). I detta fall representerar Y fyrvärdigt laddade anjoner. Detta innebär att i Fig. 1 uppritade titreringskurvor stämmer rätt bra med verkligheten i starkt alkalisk lösning — vid pH större än omkring 11. Men i mindre starkt alkalisk eller i sur lösning uppstår sura joner, och då syran är 4-basisk betyder det att utom  $Y^{4-}$ -joner följande former av syran kan förekomma i lösningen:  $HY^{3-}$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $H_3Y^{-}$ ,  $H_4Y$ . Ytterligare tillkommer att vi inte heller kan vara säkra på att metallen förekommer som enbart M eller MY. För flera metaller brukar det t.ex. föreskrivas titring i ammoniakbuffrad lösning. Titrerar vi sålunda zink, innebär det att i lösningen kan förekomma en hel rad av ammoniakzinkkomplex, vilkas koncentrationer regleras av icke mindre än 6 jämviktskonstanter.

Med andra ord: Vi har en enkel teori uttryckt i en reaktionslikhet med endast 3 komponenter och en enda jämviktskonstant, vilken teori ger de i Fig. 1 framställda kurvorna. Men i verkligheten har vi åtskilligt flera komponenter — ifall zink titreras med EDTA i ammoniakalisk lösning rör det sig om tio komponenter och lika många jämviktskonstanter.

För den utövande analytikern ter sig möjligheterna att behärska ett dylikt komplicerat system som tämligen obefintliga.

Den nyss utlagda teorin förefaller sålunda att bara representera ett teoretiskt grännsfall, som är till föga glädje, emedan teorin knappast har någon motsvarighet i verkligheten.

Emellertid är det möjligt att utan större svårigheter behärska teorin också för tämligen komplicerade system, vilket jag skall försöka visa i det följande.

Vi skriver likheten (2) på följande sätt:

$$\frac{MY}{M' \cdot Y'} = K' \quad (4)$$

Dvs. vi ersätter M, Y och K med streckade kvantiteter. Och dessa streckade storheter är just de koncentrationer som intresserar en analytiker.  $Y'$  betyder sålunda inte bara koncentrationen av Y-joner utan koncentrationen av all EDTA, som inte är bunden vid metallen, dvs.

$$Y' = Y + HY + H_2Y + H_3Y + H_4Y \quad (5)$$

Och på analogt sätt betyder  $M'$  inte bara koncentrationen av M-joner utan summan av all metall som inte reagerat med komplexbildaren. I ammoniakhaltig lösning skulle  $M'$  sålunda betyda:

$$M' = M + M(NH_3) + M(NH_3)_2 + \dots + M(NH_3)_n \quad (6)$$

$K'$  är den jämviktskonstant som uppstår när Y och M ersätts av  $Y'$  resp.  $M'$ . En enkel överläggning ger vid handen att  $K'$  alltid kommer att vara mindre än K.

Följande påpekande är nu av särskild vikt: Ifall vi har en dylikt »streckad» konstant, kan vi manipulera med den på alldeles samma sätt som en ostreckad. Dvs. vi kan rita titreringskurvor och beräkna  $M'$  i ekvivalentpunkten utan att alls behöva bekymra oss över vad de streckade kvantiteterna egentligen betyder. Vi kan med andra ord teoretiskt behandla komplicerade system på ett ytterst enkelt sätt. Men en liten — inte alldeles oviktig — detalj återstår: Vilket siffervärde har  $K'$  eller vad som brukar kallas den *skenbara* stabilitetskonstanten? Den *skenbara* konstanten är inte någon riktig konstant, ty den varierar med förhållningssvårigheterna. Använder vi t.ex. EDTA så varierar  $K'$  med pH. Och vi måste kunna på ett enkelt sätt beräkna  $K'$  ur K för att kunna behärska komplexbildningens kemi på grundvalen av de enkla principer jag i det föregående har försökt klargöra.

Som exempel skall jag taga beräkningen av  $K'$  för ett metall-EDTA-komplex vid olika surhet. (Bildningen av eventuella metallbuffertlösning-komplex beaktas ej, dvs.  $M'$  antages = M)

Vi inför en storhet  $\beta_Y$ , vilken definieras som den bråkdel av icke-komplexbunden EDTA som finns i form av Y-joner, dvs.

$$\beta_Y = \frac{Y}{Y'} \quad (7)$$

vilket innebär att

$$K' = \beta_Y K \quad (8)$$

Man inser lätt att  $\beta_Y$  kommer att bli en funktion av pH och av EDTA:s fyra dissociationskonstanter. Enklast bestämmer man emellertid  $\beta_Y$  ur en kurva, vilken är uppritad i Fig. 2 för några olika komplexbildare<sup>1</sup>.

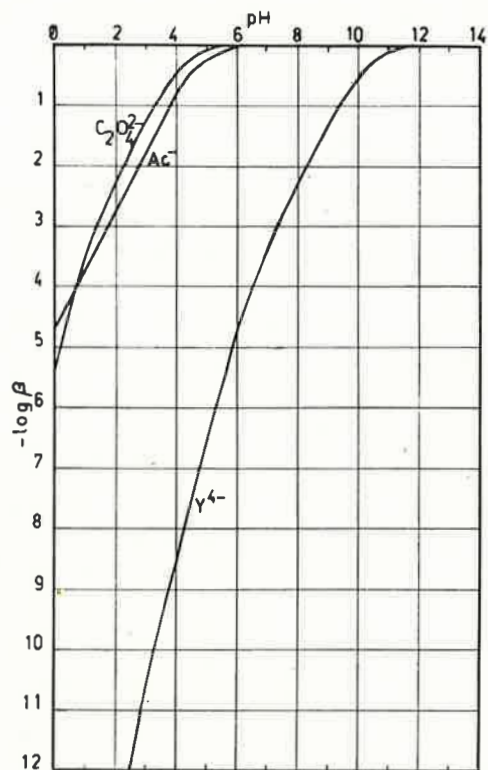


Fig. 2.  $\log \beta$  för acetat, oxalat och Y (EDTA) som funktion av pH.

Kurvorna är uppritade på grundvalen av likheten (9), där  $h$  anger vätejonskoncentrationen.

$$\frac{1}{\beta} = 1 + \frac{h}{k_4} + \frac{h^2}{k_3 k_4} + \frac{h^3}{k_2 k_3 k_4} + \frac{h^4}{k_1 k_2 k_3 k_4} \quad (9)$$

På det angivna sättet kan  $\beta_Y$  och därmed  $K'$  för olika metallkelat beräknas. Figur 3 åskådliggör den skenbara konstanten för ett antal kelatbildares bariumkomplex. Kurvorna har beräknats av ing. E. Wänninen vid Åbo Akademi.

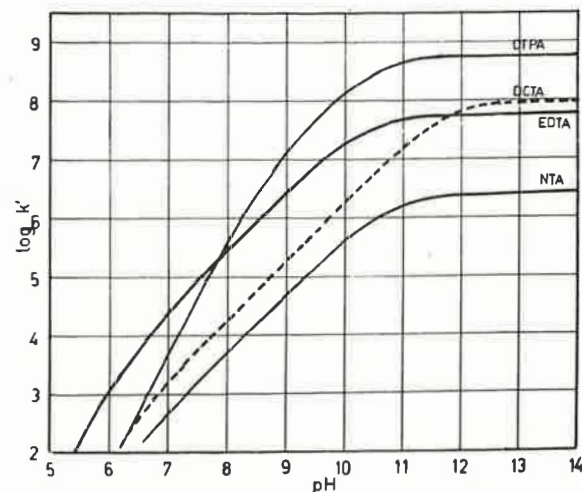


Fig. 3.  $K'$  för ett antal bariumkelatkomplex enligt E. Wänninen<sup>2</sup>  
 DTPA = Dietyltriäminpentaättiksyra  
 DCTA = Diaminocyklohexantetraättiksyra  
 EDTA = Etyldiamintetraättiksyra  
 NTA = Nitritotriättiksyra (ammoniaktriättiksyra)

De vågräta linjerna vid höga pH-värden motsvarar de verkliga konstanterna, dvs. vad jag kallat  $K$ . Kurvorna visar vilka misstag man kan göra, om man anser dessa konstanter utgöra en lämplig bas för jämförelse av olika reagensers komplexbildande förmåga. Detta kan vara berättigat i mycket alkalisk lösning. Men i svagt alkalisk, neutral och sur lösning kommer olika komplexbildares olika syradissociationskonstanter att förändra situationen. I fallet barium är detta sakförhållande måhända av mindre betydelse för en analytiker, emedan i samtliga fall konstanten i sur lösning är för låg för att möjliggöra titreringar. Men liknande kurvor gäller också för andra metallkomplex med högre konstanter. Också här skär kurvorna varandra, vilket innebär att en jämförelse av olika reagensers komplexbildningsförmåga utfaller olika vid olika pH-värden.

Fig. 3 visar för övrigt att det av Wänninen<sup>2</sup> för analys av barium (och sulfat) föreslagna reagenset DTPA (dietyltriäminpentaättiksyra) är överlägset EDTA vid titrering i alkalisk lösning. Skillnaden av ungefär en logaritmenhet är här särskilt

betydelsefull, emedan konstantvärden  $10^7$ — $10^8$  brukar, betraktas som gräns mellan analytiskt användbar och oanvändbar reaktion.

Överläggningar liknande de anförda — men icke baserade på grafiska metoder — har nyligen framförts av Wehber<sup>3</sup>.

Bruket av  $\beta$ -värden förefaller mig erbjuda många fördelar. Nämnas bör att några författare — såsom Schwarzenbach<sup>4</sup> i sin monografi över komplexometriska titreringar — i stället för  $\beta$  använder  $\alpha = \frac{1}{\beta}$ , dvs. logaritmerna får motsatt förtecken.

Jag har här visat hur man kan förfara för att i likheten (2) ersätta Y med Y'. Man kan förfara på alldeles analogt sätt för att — ifall det är behövt — ersätta M med M'. Ifråga om jordalkalimetaller har man dock vanligen inga dylika bekymmer, ty dessa metaller bildar i allmänhet ej komplex med annat än det komplexbildande reagenset. Vid titrering i ammoniakbuffert behöver sålunda bildningen av ammoniakkomplex knappast beaktas. Men ifall vi t.ex. titrerar zink i en ammoniakbuffertlösning, då måste vi räkna med att en omfattande bildning av zinkammoniakkomplex äger rum. (Man kan visserligen fråga varför man genom ammoniaktilförsel skall gynna en bildning av ammoniakkomplex och härigenom göra språnget i titrerkurvan mindre. Svaret lyder att man härigenom undviker en utfällning av zinkhydroxid, som stör reaktionen.)

För att i detta fall beräkna den skenbara konstanten införes storheten  $\beta_M$  definierad av likheten

$$\beta_M = \frac{M}{M'} \quad (10)$$

dvs.  $\beta_M$  betyder den bråkdel av icke-kelatbunden metall som finns i form av M-joner.  $\beta_M$  kan bestämmas på alldeles analogt sätt till  $\beta_Y$ , enklast sker detta med tillhjälp av logaritmiska diagram. I fig. 4 är några  $\beta_M$ -kurvor för ett antal metallammoniak-komplex uppritade.

Den i det föregående framlagda teorin belyses bäst med ett exempel. Antag att vi titrerar zink i ca. 0,01 molar lösning med EDTA i en ammoniakbuffert av pH = 9 och med en halt av fri ammoniak ungefär = 0,1.  $\beta_Y$  och  $\beta_M$  fås ur figurerna 2 resp. 4, dvs. den skenbara konstanten blir

$$K' = K_{ZnY} \beta_Y \beta_M = 10^{16,5} \cdot 10^{-1,4} \cdot 10^{-5,10} = 10^{10,0} \quad (11)$$

Konstanten är tillräckligt hög för att ge ett skarpt pM'-språng, och Zn' i ekvivalenspunkten blir enligt likhet (3) =  $10^{-6}$  vilken koncentration sålunda motsvarar summan av zinkjoner och samtliga zinkammoniakkomplex i ekvivalenspunkten.

Kalkyler av pM-värden har vid komplexbildningstitreringar, liksom kalkyler av pH vid neutralisationstitreringar, sin största

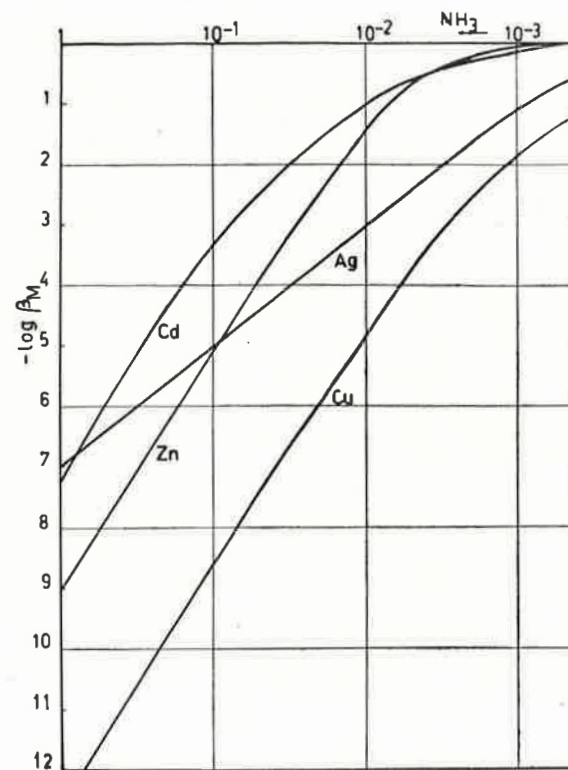


Fig. 4. log  $\beta_Y$  för koppar, zink, kadmium och silver i ammoniaklösning.

betydelse i samband med valet av indikator. Men en metallindikator kan ej behandlas fullt så enkelt som en syra-bas-indikator, vars omslagsintervall uttryckt i pH man kan slå upp i första bästa lärobok. Förhållandena blir nämligen något mera komplicerade, vilket i det följande skall visas.

Metallindikatorernas teori brukar ofta presenteras i följande förenklade form: En metallindikator är ett färgämne, som bildar en metallförening av annan färg än färgämnet självt. Vanligen är det fråga om en kelatförening, vars stabilitet definieras på sedvanligt sätt genom en stabilitetskonstant

$$\frac{MR}{M \cdot R} = K \quad (12)$$

MR och R är färgade, och vid blandfärg är bråket  $\frac{MR}{R} \sim 1$ , dvs. omslag inträffar då pM = log K.

Denna framställning innebär emellertid en förenkling, som knappast någonsin har full motsvarighet i verkligheten. Färgämnessubstanserna är nämligen till sin natur syror eller baser; samtidigt som de är metallindikatorer är de följaktligen också syra-bas-indikatorer. Sura joner av olika färger kan existera, vilka alla kan tänkas utgöra ligander vid reaktioner med metalljoner. Vidare är det möjligt att metalljon och ligand reagerar i flere proportioner, varvid komplex av olika färg kan uppstå.

Det sagda innebär att lösningens surhet kommer att utöva ett starkt inflytande på metallindikatorns omslag. Det är fördelaktigt att också här — på samma sätt som ovan beskrivits för andra metallkomplex — operera med en skenbar konstant  $K'$  i stället för en verklig konstant  $K$ . Dvs. all icke-metallbunden indikator — oberoende av i vilken dissociationsform den föreligger — betecknas med  $R'$ , och  $\log K'$  kommer att ange det pM-värde där indikatorn slår om.

Som exempel må här tagas den teoretiska behandlingen av metallindikatorn Eriokromsvart T. Formeln intresserar oss inte särskilt i detta sammanhang, jag nämner blott att indikatorn som syra är trebasisk. I första stadiet är den en stark syra (sulfonsyragrupp),  $pk_2 = 6,3$  och  $pk_3 = 11,5$ . Dvs. vid  $pH = 6,3$  inträffar ett färgomslag från rött till blått och vid  $pH = 11,5$  från blått till orange. Dessa färgomslag är inritade i diagrammet i Fig. 5. Också  $K'_{MgR}$ , dvs pMg-värdet vid färgomslag, har här

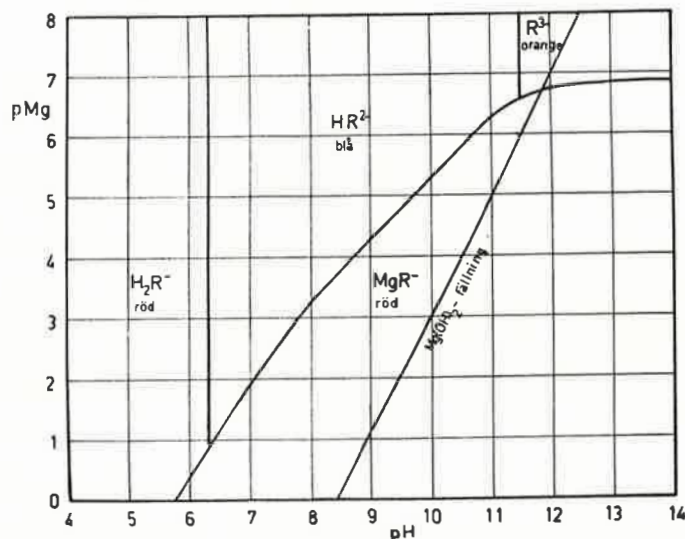


Fig. 5. Eriokromsvart T som magnesiumindikator enligt Schwarzenbach och Biedermann<sup>5</sup>.

inritats. Diagrammet visar tydligt hur beroende av pH omslaget är. Vid pH-värden under 9 är indikatorn alltför okänslig för att kunna ge tillfredsställande resultat vid titreringar i utspädda lösningar. I starkt alkalisk lösning kan indikatorn ej heller användas, emedan magnesiumhydroxid härvid utfaller. Ur löslighetsprodukten kan man beräkna när magnesiumhydroxid bildas; ifrågakvarande pMg-värden markeras med en rät linje i Fig. 5.

Ifrågakvarande diagram är ritat på grundvalen av jämviktsundersökningar av Schwarzenbach och Biedermann<sup>5,6</sup>. Måhända bör nämnas, att nyare undersökningar<sup>7</sup> tyder på att även komplex av sammansättningen  $MgR_2$  bildas, vilket i någon mån kommer att påverka kurvans förlopp.

En annan vanlig metallindikator är murexid (purpursyrans ammoniumsalt), vars egenskaper som kalciumindikator framgår<sup>6</sup> ur Fig. 6.

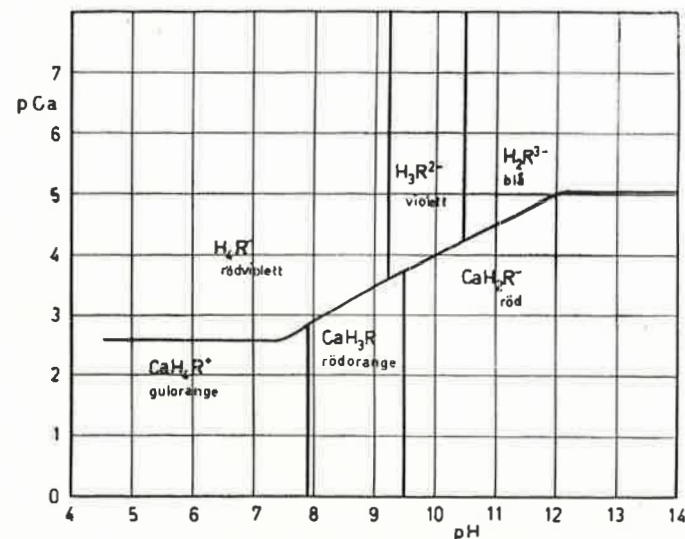


Fig. 6. Murexid som kalciumindikator enligt Schwarzenbach.

Vi har här ett exempel på en indikator, vars sura joner också reagerar med metalljonen. De olika modifikationernas färg framgår ur figuren, och det är tydligt att murexid endast i starkt alkalisk lösning ( $pH > ca. 12$ ) är en tillräckligt känslig kalciumindikator. I förbigående kunde ett vanligt fel vid kalciumtitrering beröras. Ifall man titrerar med relativt koncentrerad, t.ex. 0,1 molar lösning av EDTA:s dinatriumsalt (Komplexon III) och liten volym, kan de frigjorda vätejonerna — två väte-

joner mot varje kalciumjon — åstadkomma en minskning av lösningens pH-värde. Ifall alkaliteten utgör t.ex.  $\text{pH} = 12$  i titreringens början, är den säkert betydligt mindre i titreringens slutpunkt. Fig. 6 utvisar tydligt att detta medför ett oskarpt omslag. Utom att indikatorns egenfärg ändras i ofördelaktig riktning, så är känsligheten också mycket lägre. Vid pH-värden under ca. 9 kan indikatorn betraktas som oanvändbar.

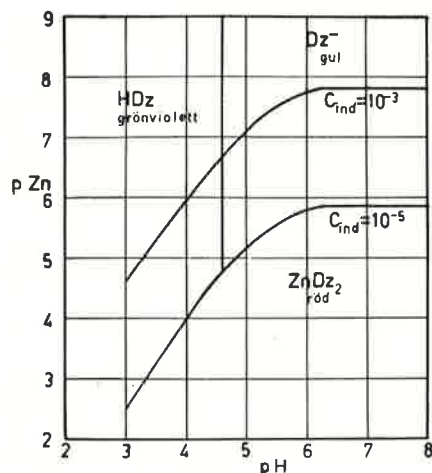


Fig. 7. Dithizon som zinkindikator enligt Wänninen och Ringbom <sup>8</sup>

I Fig. 7 är ännu en tredje indikator framställd. Diagrammet åskådliggör dithizons (diphenyltiokarbazon) färgomslag vid zinktitrering. Ifrågavarande indikator ger utomordentligt skarpt omslag och har särskilt utnyttjats i samband med en metod för komplexometrisk bestämning av aluminium <sup>8</sup>. Som av kurvorna framgår är omslaget beroende av indikator-koncentrationen. Man inser lätt att detta kommer att vara fallet, ifall färgomslaget åstadkommes av en förening med flere än en ligand bunden vid metalljonen. I föreliggande fall torde den röda zinkkomponenten ha formeln  $\text{ZnR}_2$ . Indikatorn är som synes användbar också i sur lösning.

Indikatoridiagram av den typ som jag ovan visat finner jag mycket nyttiga — för att inte säga oundgängliga — för en kemist, som önskar bilda sig en uppfattning om en ny metallindikatorns användbarhet. I litteraturen möts vi i dessa dagar av förslag om nya indikatorer i ständigt tilltagande antal. Det är ringa fröjd med dylika förslag, om man ej får veta någonting om indikatorernas känslighet och pH-beroende. Ty de flesta färgämnen är ju i vissa sammanhang »metallindikatorer», men en

uppräknig av dem är ganska meningslös så länge deras jämviktskonstanter ej är bestämda.

Metallindikatorer kan lika litet som syra-bas-indikatorer karakteriseras som »goda» eller »dåliga», allting beror på under vilka betingelser de används. Och analytikern bör komma därhän att han behärskar pM-teorin lika bra som han numera vanligen behärskar pH-teorin. T.ex. frågan till vilken färgnyans man skall titrera under användning av en metallindikator är ett problem, vars teoretiska behandling varje utövande analytiker bör vara förtrogen med.

Jag har i det föregående huvudsakligen uppehållit mig vid kelatkomplexens användning vid komplexbildningstitreringar. Den här givna framställningen täcker emellertid inte rubriken, som gällde kelatkomplexens användning inom den analytiska kemin. Men en titreringskurva utgör bas inte bara för en titrering utan också för reaktionen själv och kan utnyttjas i många sammanhang: vid fotometrisk analys, vid fysikalisk-kemiska titreringsmetoder, vid maskeringsproblem osv. Min framställning har med andra ord strävat till att ge en något fördjupad bild av bakgrunden till all komplexometrisk inklusive »kelatometrisk» analys. Jag har medvetet avstått från att försöka få med alla de olika användningsmöjligheter kelaterna erbjuder i den analytiska kemin — det kunde ju i så fall knappast ha blivit mera än en katalogmässig uppräknig. Men kanske jag ändå till sist — katalogmässigt — kunde nämna några områden av den analytiska kemin, där kelaterna förefaller att erbjuda särskilt intressanta möjligheter. Man kan t.ex. med rätt stor lätthet göra upp ett helt nytt schema för kvalitativ analys under användning av kelatbildare, metallindikatorer och lämpliga maskeringsmedel. De klassiska kvalitativa analysmetoderna på grundvalen av sulfidseparering har fått många stötar under de senaste decennierna, jag undrar om inte kelatkomplexen kommer att ge dem dödsstöten. Införandet av kelatbildare öppnar också många nya möjligheter vid jonbytaranalys. En anjonbytare mättad med EDTA erbjuder t.ex. intressanta möjligheter för separering av olika metaller. Försök har under den senaste tiden också gjorts att bygga upp jonbytarhartser med kelatbildande anjoner som komponenter.

De fotometriska metoderna skall jag här förbigå — man har ju länge i det sammanhanget använt sig av kelatbildande färgreagenser, även om ordet kelat sällan kommit till användning. Ej heller skall jag beröra frågan om simultanbestämningar, genom kelatometrisk analys, då det kapitlet behandlas i ett annat föredrag.

Kelatbildarna har ju i mycket hög grad förenklat — för att inte säga revolutionerat — den kemiska analysen. Men samtidigt har kraven på analytikern ökat. Att slaviskt arbeta efter vissa

»recept» bör ju alltid undvikas, och vid de komplexometriska metoderna kan de härvid uppkomna misstagen bli särskilt fatala. Analytikern bör ha en uppfattning inte bara om vad som sker vid en bestämning utan också om vad som kan ske i närvaro av olika främmande ämnen. Endast under förutsättning av att analytikerna har tillräckliga teoretiska insikter kan de »kelatometriska» metoderna leda till den omvälvning av den klassiska kvantitativa analysen som man gör gällande att håller på att ske.

### Summary

The theoretical basis of the chelatometric titrations is elucidated. The use of »apparent» stability constants is particularly recommended, and relatively simple graphic methods for the calculation of such constants are given. The theory of the metal indicators is illustrated by various examples.

### Litteratur

1. Ringbom, A. och Wänninen, E. *Anal. Ch. Acta* 11 (1954) 155.
2. Wänninen, E. *Suomen Kemistilehti B* 28 (1955) 146.
3. Wehber, P. *Z. f. anal. Ch.* 153 (1956) 249.
4. Schwarzenbach, G. *Die komplexometrische Titration*. F. Enke (1955) 14.
5. Schwarzenbach, G. och Biedermann, W. *Helv. Ch. Acta* 31 (1948) 678.
6. Martell, A. E. och Calvin, M. *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*. Prentice Hall (1952) 487.
7. Young, A. och Sweet, T. R. *Anal. Ch.* 27 (1955) 418.
8. Wänninen, E. och Ringbom, A. *Anal. Ch. Acta* 12 (1955) 308.

## Die katodische Ausfällung des Indiums aus EDTA-Lösungen\*

(The Cathodic Precipitation of Indium in Sesquiterene Solution)

T. Brehmer und P. Alha

Wasserstoffperoxydwerk, Voikoski, Technische Hochschule Helsingfors, Finland

Eine vieljährige Erfahrung von galvanischen Indiumcyanidbädern im Betrieb eines Lagerherstellers hat uns gezeigt, dass die Cyanidbäder, sowohl die chloridhaltigen wie die chloridfreien, einige Nachteile aufweisen; besonders nachteilig ist, dass die Stromausbeute nicht immer bei konstanter Stromdichte konstant ist; aus diesem Grunde haben wir die katodische Ausfällung des Indiums aus EDTA-Lösungen in einigen Hinsichten untersucht.

Martell<sup>1</sup> hat in seinem Buch behauptet, dass das Indium chelatbildend wirkt und Schwarzenbach<sup>2,3</sup> hat die EDTA-Komplexe untersucht. Brehmer<sup>4</sup> hat einige Untersuchungen über die Möglichkeit Indium-EDTA-Bäder in der Technik anzuwenden, ausgeführt. Das elektrochemische Verhalten des Indiums ist von vielen Autoren untersucht worden und ziemlich klargemacht. Wir weisen auf einige Arbeiten hin, nämlich die von Kangro<sup>5</sup>, Sunden<sup>6</sup>, Davidsson<sup>7</sup>, Latimer<sup>8</sup>, Hepler<sup>9</sup> und Hakomori<sup>10</sup>.

Wir haben die Ausfällung des Indiums aus einigen EDTA-Lösungen orientierend folgendermassen untersucht:

- 1) Der Zusammenhang: Stromdichte — Potential
- 2) » » Stromdichte — Ausbeute
- 3) » » Temperatur — Kathodenpotential
- 4) Das Aussehen des Niederschlages
- 5) Die Streuung
- 6) Die Wärmetönung bei der Elektrolyse

Ausserdem wurden einige  $p_H$ -Bestimmungen, Redox-Potentiale und das in Lösunggehen von metallischem Indium in EDTA-Lösungen ermittelt.

\* Eingegangen den 31. Dec. 1956.

### Die Lösungen, Kathoden und Anoden

Die Bäder wurden durch Lösen von 11,5 g In als Hydroxyd in eine 29 g Komplexon II und 6 g Dextrose (um Kolloidbildung zu bewirken) enthaltende Lösung hergestellt. Die Lösung wurde dann auf 1 l verdünnt und war ganz klar. Die Molarität von In und Komplexon II war also 0,1. Die Bäder wurde mit NH<sub>3</sub> auf pH 8,30, 9,30, 10,6 und 8,50 eingestellt. Diese werden in Reihe mit I, II, III und IV bezeichnet.

Die Kathoden waren aus reinem Silber hergestellte Kreise mit eine einseitige Oberfläche von 1 cm<sup>2</sup>. Die andere Seite wie auch die Stromzuführung war mit eine Paraffin-Polyten-Mischung bedeckt. Die Anoden waren aus Pt oder In mit einer totalen Oberfläche von 10 cm<sup>2</sup>. Die blanken Kathoden wurden mit Trichloräthylen vorgereinigt, dann elektrolytisch mit Wechselstrom in einer cyanid- und karbonathaltigen Lösung gereinigt und dann mit 15 % HNO<sub>3</sub> gespült.

### Die Messungen

Bei der Ermittlung des Kathodenpotentials wurde sowohl eine Kompensationsvorrichtung wie ein Beckman H-2-Gerät (zur Kontrolle) angewandt. Die »Kapillare« wurde bei allen Messungen in ähnlicher Weise eingesteckt, so dass die Schattenwirkung in allen Fällen als gleichwertig angesehen werden kann. (Piontelli<sup>14</sup>). Als Bezugsselektrode hatten wir eine gesättigte Kalomelelektrode (Beckman). Der Widerstand wurde mit einem von Cambridge Ltd hergestelltem Gerät gemessen. Die »Throwing Power« wurde mit einer Haring-Blumzelle ermittelt.

Die Bezeichnungen

- e<sub>K</sub> = Das Kathodenpotential in Volt
- i = Die Stromdichte in mA/cm<sup>2</sup>
- E = Die Spannung in Volt
- I = Die Stromstärke in mA
- η<sub>K</sub> und η<sub>A</sub> = Die katodische und anodische Ausbeute in %
- T = Die Temperatur in C°
- T<sub>e</sub> = Throwing Power
- κ<sub>M</sub> = Der Mittelwert des Leitvermögens in Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>
- s = Abstand von den Kathoden-Oberflächen zur Anoden-Oberfläche
- m = Massen in mg
- W = Die Wärmetönung bei der Elektrolyse in cal
- W<sub>o</sub> = Die von dem ohmischen Widerstand in der Zelle bei der Elektrolyse hervorgerufene Wärme in cal
- W<sub>j</sub> = Aus Zellenspannung und Stromstärke berechnete Wärme in cal.

### Die Messergebnisse

Kathodenpotential und Ausbeute \* bei varieirender Stromdichte.

Tab. I.

Lösung I, Elektrolyse bei 18°, κ<sub>M</sub> = 1,5 · 10<sup>-2</sup> (Redoxp. Pt/Kal. 0,11 V)

i	-e <sub>K</sub>	E	η <sub>K</sub>	η <sub>A</sub>	η <sub>A</sub> /η <sub>K</sub>
				(bei i/10)	
0	0,31	0	—	—	—
1	1,22	1,0	39	157	4
5	1,48	1,42	39	77	2
10	1,56	1,72	52	93	1,8
15	1,60	1,84			
20	1,63	2,03	39	66	1,7
25	1,66	2,24			
30	1,68	2,42	42	92	2,2
35	1,69	2,60			
40	1,70	2,78			
45	1,70	2,96			
50	1,71	3,20	30,8	72,0	2,4

Tab. II

Lösung II, 18°C, κ<sub>M</sub> = 2,1 · 10<sup>-2</sup> (Redoxp. Pt/Kal 0,00 V)

Katodischer Lösungsstrom \* 0,3  $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$

i	-e <sub>K</sub>	E	η <sub>K</sub>	η <sub>A</sub>	η <sub>A</sub> /η <sub>K</sub>
				(bei i/10)	
0	0,34	0	—	—	—
1	1,29	1,06	28	109	3,9
5	1,44	1,52	48	113	2,4
10	1,49	1,76	51	74	1,5
15	1,52	1,88			
20	1,55	2,10	48	44	0,9
25	1,57	2,36			
30	1,58	2,64	45	91	2,0
40	1,60	3,40			
50	1,62	3,70	39	93	2,3

\* Die anodischen Ausbeuten sind schlecht definiert, denn es kommt zu Indiumhydroxyd Ausfällungen die bei mangelnder Menge von Komplexon nicht löslich sind. Durch die Löslichkeit vom metallischen Indium in Badlösung ist es möglich eine ziemlich konstante In-Konzentration aufrecht zu halten. Es ist auch möglich Pt- oder Graphit-Elektroden nebenan anzuwenden. Der Lösungsstrom an der Kathode (katodischer Lösungsstrom) gilt bei einer katodischen Stromdichte kleiner als 0,05 mA/cm<sup>2</sup>.

Tab. III

Lösung III, 18°C,  $\kappa_M = 2,6 \cdot 10^{-2}$  (Rredoxp. Pt/Kal. 0,01 V)

i	-e <sub>K</sub>	E	$\eta_K$	$\eta_A$ bei i/10	$\eta_A / \eta_K$
0	0,34	0	—	—	—
1	1,15	0,95	—	—	—
5	1,41	1,36	0	139	—
10	1,42	1,50	13,1	105	8
15	1,43	1,60	—	—	—
20	1,45	1,75	18	272	15
25	1,46	1,91	—	—	—
30	1,47	2,00	2,0	112	61
35	1,47	2,14	—	—	—
40	1,48	2,29	—	—	—
50	1,49	2,58	—	—	—

Die Gleichungen

$$-e_K = 1,25 + 0,30 \log i \quad (\text{Bad I, } 18^\circ)$$

$$\text{und } -e_K = 1,24 + 0,25 \log i \quad (\text{Bad II, } 18^\circ)$$

werden von den obigen  $e_K^-$  und  $i$ -Werten ziemlich gut bestätigt. Wenn die Ruhepotentiale von den Konstanten abgezogen werden, bekommt man die Werte 0,94 V und 0,9 V, die Aktivierungsüberspannungen sind also etwas verschieden (0,1 V).

### Kathodenpotential und Temperatur

Im Fig. 1 wird die Kathodenpotential-Temperaturfunktion in Lösung IV bei zwei verschiedenen Werten des Stromdichte-Parameters dargestellt.

Ausbeute und Temperatur im Bad IV werden in der Tabelle IV dargestellt:

Tab. IV (pH = 8,50 Bad IV)

T	$\eta_K$ (30 mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta_A$ (3 mA/cm <sup>2</sup> )
0	45	70
40	11	21

Bei höherer Temperatur haben wir im Bad IV die Ausbeute als Funktion der Stromdichte untersucht. Da das Inlösgehen des Indiums für das Konstanthalten der In-Konzentration im Bad, eine wichtige Rolle spielen kann, geben wir auch den Wert des Lösungsstromes bei 40°C und bei 0°. Im Tab. V sind die Werte angegeben.

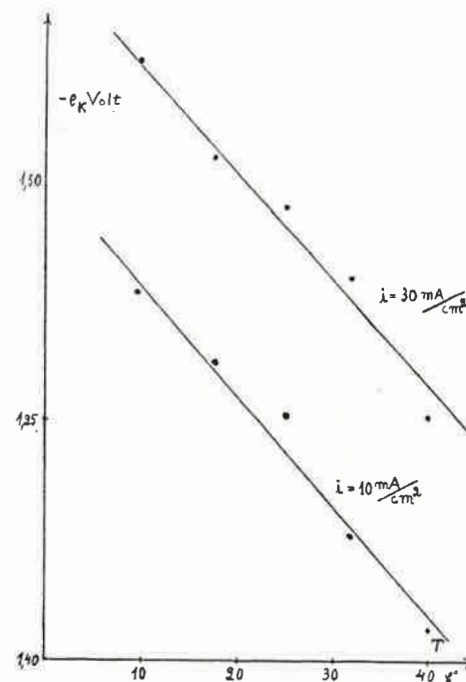


Fig. 1.

Kathodenpotential Temperatur diagram bei  $i = \frac{30 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$  und  $i = \frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ .

Tab. V

Bad IV, T = 40° Lösungsstrom des Indiums 4,2 mA/cm<sup>2</sup> (40°C)  
Lösungsstrom des Indiums 0,2 mA/cm<sup>2</sup> (0°)

i	$\eta_K$	$\eta_A$ i/10	$\eta_A / \eta_K$
5	6,7	29	4
10	8,8	20	2
20	9,5	136	14
30	11	21	2
50	10	68	7

### Die Polarisationslänge und Throwing Power

Um die Streuung im Bad zu definieren kann man z.B. die Polarisationslänge (Wranglen <sup>12,13</sup>) =  $\kappa_M \cdot \frac{de_K}{di}$  ausrechnen oder auch mit der H-B-Zelle die »Throwing Power« bestimmen.

Wenn wir grob annehmen, dass die Polarisation annähernd bei den Stromdichten zwischen 5—30 mA/cm<sup>2</sup> linear wächst finden wir für die EDTA-Bäder folgende Werte (18°C)

$$\begin{aligned} \text{I} &\propto \frac{de}{di} \sim 0,12 \text{ cm} \\ \text{II} &\propto \frac{de}{di} \sim 0,12 \text{ cm} \\ \text{III} &\propto \frac{de}{di} \sim 0,006 \text{ cm} \end{aligned}$$

In den Bädern III waren die Niederschläge grau und schwammartig. Die mit der H-B-Zelle ermittelten Throwing-Power\* Werte finden wir in der Tabelle VI.

Tab. VI  
Throwing Power in Bad IV 18°C

i	s <sub>1</sub> cm	s <sub>2</sub> cm	m <sub>1</sub> mg	m <sub>2</sub> mg	T <sub>c</sub>
10	10	15	4,2	4,2	100
10	10	15	4,6	4,6	100
10	5	20	7,4	7,1	98
10	5	20	7,4	7,3	99
10	5	20	9,5	9,2	98
10	10	15	6,8	6,7	99

s<sub>1</sub>, s<sub>2</sub> Abstände zwischen Kathode und Anode

$$T_c = \frac{\frac{s_1}{s_2} \cdot \frac{m_1}{m_2}}{\frac{s_1}{s_2} - 1} \cdot 100$$

In indiumfreien 0,1 n. EDTA-Lösungen wurden zum Vergleich die Kathodenpotentiale bei verschiedener Stromdichte ermittelt. Die Wasserstoffüberspannung als Funktion der Stromdichte wird in Fig. 2 und Fig. 3 dargestellt.

\* W. Blum, Principles of Electroplating, Third Ed. MC Grow-Hill New York 1949.

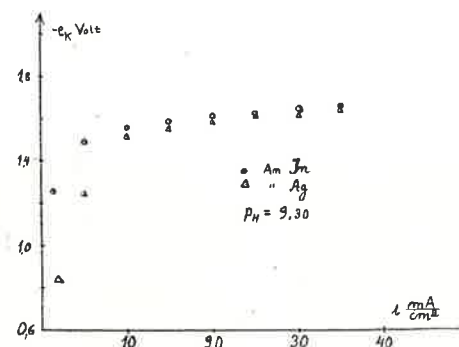


Fig. 2. Wasserstoffpotential — Stromdichte bei Ag- und In-Kathode in 0,1 n EDTA-Lösung  $p_H = 9,30$ .

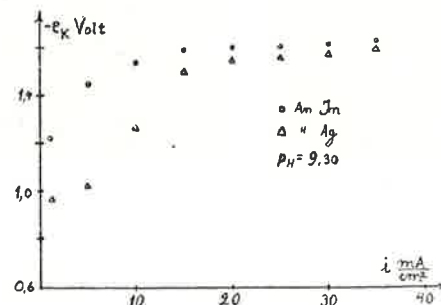


Fig. 3. Wasserstoffpotential — Stromdichte bei Ag- und In-Kathode in 0,1 n EDTA-Lösung  $p_H = 8,30$ .

### Die Wärmetönung

Die thermischen Verhältnisse bei der Elektrolyse in Bad IV bei 18°C und 10 mA/cm<sup>2</sup> gehen aus der Tabelle VII hervor. ( $m_1$  = Masse des Niederschlags.) ( $m_2$  = Die Massenverminderung der Anode.)

Tab. VII

m <sub>1</sub>	W	W <sub>0</sub>	W <sub>j</sub>	$\eta_K$	$\frac{W}{m}$	m <sub>2</sub>	
273	1740	1080	1830	47,8	6,4		Mit
253	1790	1040	1840	44,3	7,1		Pt
215	1700	980	1830	37,5	7,9		Anode
274	1650	900	1740	48,0	6,0		
160	1060	580	1120	44,8	6,6		
192	960	890	1010	33,7	5,0	477	Mit
107	980	930	1000	18,8	9,2	558	In-
111	970	920	1010	19,5	8,7	498	Anode

Man sieht deutlich, auch bei den Elektrolysen mit In-Anode wie eine kleinere Ausbeute eine grössere Wärmetönung pro Masse ausgefälltes Indium bewirkt, was nicht, wegen des schlecht-definierten Anodenprozesses voraus-gesagt worden könnte.

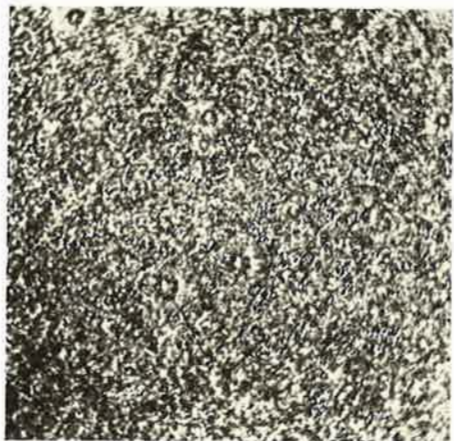


Fig 4. Bad IV  
 $i = 5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$   
 Vergröss. 30 ×



Fig 5. Bad IV  
 $i = 30 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$   
 Vergröss. 30 ×

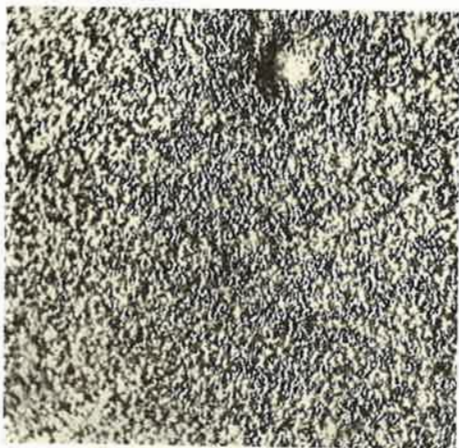


Fig 6. Bad IV  
 $i = 50 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$   
 Vergröss. 30 ×

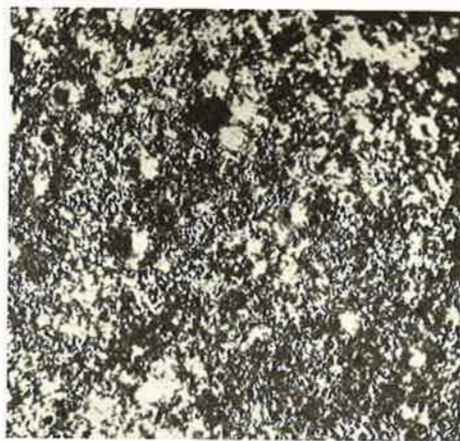


Fig 7. Cyanidbad,  $p_H = 12,6$   
 $i = 30 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$   
 In Konz. 33 g/l  
 Vergröss. 30 ×

In den mikroskopischen Aufnahmen (Bild 4, 5 und 6) des Niederschlages bekommt man eine Auffassung der Feinkörnigkeit. Als Vergleich wird das Bild (Fig. 7) eines Niederschlages gegeben, das von einem cyanidischen In-Bad herrührt.

Dieselben Messungen die wir mit dem In-Bädern gemacht haben haben wir auch mit 4 cyanidischen Bädern ausgeführt. Die Variation der Ausbeuten mit der Stromstärke in den Cyanid-Bädern scheint etwas grösser zu sein, besonders auffallend ist die Abwesenheit eines ausgeprägten Maximums der Ausbeuten, die Ausbeuten werden mit steigender Stromdichte immer kleiner. Dagegen sind die Ausbeuten bei niedrigerer Stromdichte grösser als die in EDTA-Bäder. So kann genannt werden, dass ein Cyanidbad mit einer In-Molarität von 0,14, einer Leitfähigkeit von  $0,2 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , einem  $p_H$  von 10,8 und bei doppeltem Überschuss von KCN bei  $18^\circ$  folgende  $\eta_K$  Werte aufweist  $\eta_K = 93 \%$  bei  $5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $24,2 \%$  bei  $20 \text{ mA/cm}^2$  und  $\eta_K = 23,4 \%$  bei  $40 \text{ mA/cm}^2$ . Der Lösungsstrom von In war bedeutend kleiner als in den EDTA-Bädern.

#### Schlussfolgerung

Es ist gezeigt worden, dass es durchaus möglich ist, schon aus verdünnten In-EDTA-Lösungen, metallische Indiumschichten katodisch mit einer Stromausbeute  $\sim 40 \%$  auszufällen: der Niederschlag ist gleichwertig mit denen aus In-Cyanidbädern ausgefällten.

#### Zusammenfassung

Bei der Elektrolyse von alkalischen Indium-EDTA-Lösungen werden die Stromausbeuten und Elektrodenpotentiale an der Kathode gemessen. Es zeigt sich dass die Ausbeuten bei steigender Stromdichte zuerst grösser werden, aber bei weiterer Steigerung der Stromdichte werden die Ausbeuten kleiner. Bei  $p_H$  über 10 sind die Ausbeuten kleiner als bei  $p_H$  über 8 und 9. Indium löst sich schnell in EDTA-Lösungen bei erhöhter Temperatur auf. Die Stromausbeuten an der Kathode sind bei erhöhter Temperatur klein. Die Ausfällungen sind feinkristallin. Die Wasserstoffüberspannung in In-freien Lösungen an der Kathode, bei derselben EDTA-Konzentration und demselben  $p_H$  wie bei den Ausfällungs Elektrolysen werden ermittelt. Die Wärmetönung bei der Elektrolyse ist auch ermittelt worden.

#### Summary

The authors have come to the conclusion, that Indium can be precipitated in alkalic Sesquetrene Solutions with a rather good

electric efficiency. They have yet found, that the Throwing Power is very good in these solutions.

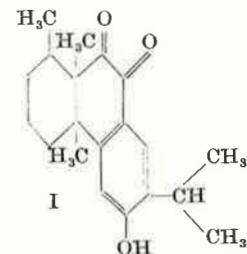
### Literatur

- 1) Martell et Mitarb., Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice Hall, New York 1952
- 2) Schwarzenbach & Mitarb., Helv. chem. Acta 37 1954, 937
- 3) Schwarzenbach & Mitarb., ibid. 31 (1948) 1029
- 4) Brehmer, Tekn. För. i Finl. Förhandlingar 9 (1955) 175
- 5) Kangro & Mitarb., Z. Elektrochem. 58 (1954), 505
- 6) Sunden, ibid 57 (1953) 100
- 7) Davidsson, Finska Kemistsamfundets Med. 64 (1955) 73.
- 8) Latimer & Mitarb. The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, Soc. Ed. Prentice-Hall New York 1952
- 9) Hepler & Mitarb. J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 5652
- 10) Hakomori, J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 2372
- 11) Piontelli, Z. Elektrochemie 56 (1952) 86
- 12) Wranglen, Teknisk Tid 41 (1953) 857
- 13) Wranglen, Svensk. Kem. Tid. 62 (1950) 43

### Strukturen för xantoperol, en substans från enved

De i meddelandet framlagda resultaten har erhållits i samband med ett arbete, vars avsikt var att undersöka förekomsten av fungieida substanser i enved.

Genom eterextraktion av malen enved med därpåföljande vattenångdestillation och extraktion med NaOH av eterextraktet har som återstod erhållits en



neutraldel. Alkalisk hydrolyt och kromatografering av denna del har givit en gul, kristallin förening, som har kallats xantoperol. Xantoperol,  $C_{20}H_{28}O_3$ , som sönderfaller mellan 255 och 270°, är en  $\alpha$ -diketoditerpenfenol<sup>1</sup>. På basen av utförda undersökningar (bl.a. Clemmensenreduktion, Se-dehydrering) föreslås strukturen I för xantoperol.

$\alpha$ -Diketongrupperingen har visat sig vara steriskt hindrad. Försök till framställning av ketonderivat eller uppspjälkning av C-C-bindningen mellan ketogrupeerna har antingen gett låga utbyten eller helt misslyckats.

Xantoperol förekommer icke såsom sådan i veden utan bildas vid hydrolysen. Närvaro av luftens syre är icke nödvändig.

Arbetet kommer att publiceras i sin helhet i Acta Chemica Scandinavica.

J. B-son Bredenberg

### Litteratur

1. Bredenberg, J. B. och Gripenberg, J. Acta Chem. Scand. 10 (1956) 1511.

### Finska Kemistsamfundets verksamhet

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte torsdagen den 26 april 1956 kl. 19 å Tekniska Föreningens lokal i Helsingfors.

Förhandlingarna leddes av ordföranden, tekn.dr Jacobus Sundman med undertecknad Falck vid protokollet. Närvarande 22 personer.

1. Sekreteraren meddelade att följande nya medlemmar invalts i Kemiska Sällskapet i Åbo:

- Fil.mag. Maj-Lis Filén
- » Sture Henrikson
- » Armas Sten
- » Tor Schultz
- Dipl.ing. Pentti Jalava
- » Eino Lehtonen
- » Rune Nylander
- » Reino Ekholm

2. Sekreteraren meddelade, att Avdelningen för kemi vid Tekniska Föreningen torsdagen den 17 maj anordnar en exkursion till Airams fabriker i Fastböle och att Samfundets medlemmar är i tillfälle att delta i denna. Efteråt skulle anordnas en sits på Tekniska Föreningen.

3. Ordföranden meddelade, att fil.lic. Johan Lindberg utom programmet vid detta möte kommer att avge ett meddelande rörande vätebindningars och andra steriska hinders inverkan på ligninernas ultraviolettspektrum.

4. Fil.lic. Tormagnus Enari höll ett föredrag »Vad vet vi om riboflavinproduktionen hos mikroorganismer?». Med anledning av föredraget yttrade sig prof. Enkvist. Ordföranden tackade fil.lic. Enari för föredraget.

5. Tekn.dr. Jacobus Sundman lämnade ett meddelande »Komplexon som läkemedel».

Etylendiamintetraätktyra, eller komplexon som ämnet helt kort kallas, bildar synnerligen stabila komplexa föreningar med ett stort antal metaller. Dylika metallkomplexoner har visat sig vara mycket mindre giftiga än motsvarande metaller, varför komplexon funnit en vidsträckt användning för behandling av metallförgiftningar. Som exempel härpå kunde nämnas bly-, nickel- och kopparförgiftningar samt ytterligare förgiftning genom radioaktiva isotoper.

Det har redan länge varit känt att vissa växter, såsom citron- och apelsinträd som då de växer på järnfattiga jordar, får en sjukdom som kallas chlorosis. Den utmärkes av att växten utvecklas svagt och bladen antager en ljusgrön färg, man kunde nästan tala om en växternas anemi. Orsaken till denna sjukdom har visat sig vara brist på järn. Tidigare har man försökt gödsla jorden med olika järnsalter, men resultaten har varit nedslående. Amerikanska forskare konstaterade emellertid för några år sedan, att järn bundet vid komplexon var ett utomordentligt botemedel mot denna växtsjukdom.

Vid järnbristanemi hos djur och människor ligger saken däremot litet annorlunda till. De alla flesta anemier kan nämligen behandlas med nästan vilket järnsalt som helst. I många fall förorsakar emellertid vanliga järnsalter biverkningar i form av bl.a. illamående. Då dessa biverkningar antages bero på, att järnet i dessa preparat till största delen förefinnes i fri jonogen form, började kemister och läkare vid medicinfabriken Medica för ca 1 år sedan pröva järnkomplexon för behandling av järnbristanemier. I den miljö, som råder i mun, svalg och magsäck, är järnet i järnkomplexon så starkt bundet, att det icke kan vare sig skada tänder eller förorsaka illamående. I tarmens svagt alkaliska miljö sönderdelas järnkomplexonet och järnet blir på så sätt tillgängligt för kroppen. Klinisk prövning av järnkomplexon har visat, att ämnet snabbt botar vanliga järnbristanemier. I motsats till tidigare använda järnpreparat ger järnkomplexon icke trög mage. I en del fall har tarmfunktionen tvärtom blivit alltför livlig, men i dessa fall har man genom att minska doseringen uppnått goda resultat. Medica är den första medicinfabriken i världen, som saluför järnkomplexon för behandling av anemi, och framställer i detta nu tontal av denna substans, som saluföres under namnet Plexofer.

Med anledning av meddelandet yttrade sig medlemmarna Nordström, Saris, Enkvist, Lindahl, Castrén och Enari.

6. Fil.lic. Johan Lindberg lämnade ett meddelande »Vätebindningars och andra steriska hinders inverkan på ligninernas ultraviolettspektrum». Ordföranden tackade fil.lic. Lindberg för meddelandet.

7. Efter mötet följde samkväm.

*Per Falck*

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte måndagen den 8 oktober 1956 kl. 19 å Tekniska Föreningens lokal i Helsingfors.

Förhandlingarna leddes av ordföranden, tekn. dr. Jacobus Sundman med undertecknad Falck vid protokollet. Närvarande 32 personer.

§ 1. Ordföranden hälsade Samfundets medlemmar välkomna till höstens första möte.

§ 2. Sekreteraren uppläste den till Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura riktade skrivelse (se bilaga) enligt vilken föreläsning tillsätts av en kommitté med uppdrag att undersöka och uppgöra förslag om sammanslutning av Finska Kemistsamfundet och Suomalaisten Kemistien Seura till ett samfund. Frågan bordlades till novembermötet.

§ 3. Fil.lic. J. Johan Lindberg höll ett föredrag »Om intermolekylära krafter och spektra». Med anledning av föredraget yttrade sig ing. von Konow och prof. Enkvist. Ordföranden tackade fil.lic. Lindberg för föredraget.

§ 4. Prof. Terje Enkvist berättade om »Organisk-kemisk nomenklatur och atomvikter i Internationella Kemistunionen». Efter ett yttrande av ing. Bredenberg tackade ordföranden prof. Enkvist för meddelandet.

§ 5. Fil.dr. Lars Andersén redogjorde för nionde nordiska kemistmötet i Aarhus i augusti 1956. Ordföranden tackade dr. Andersén för redogörelsen.

§ 6. Ordföranden meddelade att dipl.ing. Ruben von Konow önskade ge en kort redogörelse för forskningsresultat som vid Tekniska Högskolan i Karlsruhe uppnått beträffande oxidationer och vätebindningar. Ing. von Konow lämnade sitt meddelande och tekn.dr. Gripenberg yttrade sig i frågan. Ordföranden tackade ing. von Konow för meddelandet.

§ 7. Efter mötet följde samkväm.

*Per Falck*

### Till Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura

Finska Kemistsamfundet har enligt § 1 i dess stadgar till ändamål att åstadkomma en närmare sammanslutning av landets kemister, bereda dem tillfälle att utbyta åsikter i kemiska och andra deras verksamhet berörande frågor samt att befördra intresset för kemins tillämpningar i det praktiska livet. Kemisternas ställning i vårt land är icke sådan den bör vara om man beaktar kemins och kemisternas betydelse i det moderna samhället och deras position i många andra länder. Vidare har den kemiska forskningen och industrin hos oss blivit betänkligt efter jämfört med utvecklingen mångenstädes i världen. Det är en angelägen uppgift för landets kemister att råda bot på detta sakernas tillstånd och det är därför hög tid för dem att samla sina krafter och resurser.

Den stora splittringen i föreningsverksamheten bland vårt lands kemister skadar i flere avseenden kemins och kemisternas sak. I kemistorganisationernas ledning bindas åtskilliga tiotal dugande kemister och likväl bevakas de var för sig endast en begränsad grupps intressen. En sådan dubbel verksamhet innebär ett slöseri med tid och icke minst med penningmedel, som kemistorganisationerna i allmänhet ha knappt om.

För att kemisternas efterutbildning skall bli effektiv och ändamålsenlig bör den centraliseras och smidigt inriktas på områden, som medför den största nyttan för kemisterna, forskningen och industrin. Nödiga utländska lärare och föredragshållare borde gemensamt inbjudas till landet. Dessa ärenden kunna icke skötas tillräckligt effektivt eller med nödig energi och auktoritet så länge den nuvarande splittringen fortbestår.

Av kemistorganisationerna borde i första hand Suomalaisten Kemistien Seura och Finska Kemistsamfundet sammanslutas. Orsakerna till att våra kemisters föreningsliv på sin tid splittrades voro dels av personlig och dels av språklig art. De personliga skälen finnas ej mer och meningsskiljaktigheterna mellan språkgrupperna ha utjunnats. Därför synes det oss vara möjligt att nu förena landets finsk- och svenskspråkiga kemister till ett gemensamt samfund. En sådan förening har redan skett i fråga om de fackliga intressena och har tagit gestalt i form av Suomen Kemistiliitto — Kemistförbundet i Finland. Då Finska Kemistsamfundets ändamål är en närmare sammanslutning av landets kemister, är det nödvändigt att samfundet verkligen kan företräda dem alla med nödig

effekt och auktoritet och med bättre ekonomiska förutsättningar än tidigare.

Vi undertecknade medlemmar av Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura få därför vördsamt föreslå, att det omedelbart måtte vidtagas åtgärder för att tillsätta en kommitté, till vilken båda samfundet skulle utse vardera fem medlemmar och som skulle få i uppdrag att undersöka och uppgöra förslag om sammanslutning av båda samfundet till ett samfund och till stadgar för detta. Vidare föreslå vi, att Finska Kemistsamfundet för sin del ställer nödiga medel till förfogande för täckande av de utgifter som kommittén föranleder.

Helsingfors den 8 oktober 1956.

*Jacobus Sundman  
Charley Gustafsson  
Jarl Gripenberg  
Gösta Silén*

*Terje Enkvist  
Waldemar Jensen  
Magnus Alfthan  
Olof Jernström*

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte måndagen den 10 december 1956 kl. 19 å Tekniska Föreningens i Finland lokal i Helsingfors. Närvarande 24 personer.

§ 1. Med 24 ja-röster valdes professor Fredrik Woldemar Klingsetdt enhälligt till hedersledamot i Samfundet.

§ 2. Till ny medlem i styrelsen invaldes fil.dr. Tor Smedslund efter tekn.dr. Jarl Gripenberg. Uppgifterna i styrelsen för år 1957 är fördelade på följande sätt: ordförande: prof. Waldemar Jensen, viceordförande: fil.dr. Tor Smedslund, sekreterare: fil.mag. Per Falck, medlemmar: fil.mag. Magnus Alfthan, prof. Terje Enkvist, fil.dr. Charley Gustafsson, fil.mag. Olof Jernström, tekn.dr. Gösta Silén och tekn.dr. Jacobus Sundman.

§ 3. Redaktören, dipl.ing. Harald Nyberg, kassören, fil.mag. B. C. Fogelberg och arkivarien, dipl.ing. Nita Grönvik återvaldes. Likaså återvaldes revisorerna, fil.dr. William Forsman och dipl.ing. Paul Ålander med apotekare, fil.mag. Holger Lönegren som suppleant.

§ 4. Budgetförslaget för år 1957 diskuterades. Beslötts bibehålla medlemsavgiften, FMk 400: —, oförändrad. Kemiska Sällskapets i Åbo andel höjdes till FMk 250: —. Samfundet beslöt godkänna den av kassören uppgjorda budgeten (se bilaga).

§ 5. Till ordinarie medlemmar i Centralrådet för Finlands Kemister invaldes prof. Terje Enkvist och tekn.dr. Jacobus Sundman. Ordföranden och sekreteraren i Samfundet är självskrivna medlemmar. Till revisorer i Centralrådet valdes Samfundets revisorer, se ovan.

§ 6. Ordföranden meddelade, att styrelsen beslutat tilldela prof. Terje Enkvist bergsrådet Alfthans pris för år 1955, FMk 20.000: —, för uppsatsen »Något om ligninforskningens möjligheter» (Finska Kemistsamfundets Meddelanden 1—2, 1955) och prof. Yrjö Kauko bergsrådet Alfthans pris för år 1956, likaledes FMk 20.000: —, för uppsatsen »Zur Kenntnis der Erhaltung des Stickstoffes der Jauche» (Finska Kemistsamfundets Meddelanden 3—4, 1955).

Ordföranden gratulerade pristagarna. Professor Enkvist tackade Samfundet och meddelade, att han kommer att använda prissumman för fortsatta ligninforskningar.

§ 7. Samfundet invalde till ny medlem dipl.ing. Rolf Ginman på förslag av herrar Fogelberg och Forss, samt dessutom följande medlemmar i Kemiska Sällskapet i Åbo: fil.mag. Lars-Olav Sundman och dipl.ingenjörerna Klas Dahlström, Torsten Rosendahl, Per-Olof Söderberg och Tuure Vittasmäki.

§ 8. Samfundet hade glädjen höra tvenne föredragshållare från Åbo. Först berättade fil.dr. Ingvar Danielsson om »Associationen i dikarboxylatlösningar och därpå fil.dr. Lars Sjöblom om »Absorption av östron genom huden». Med anledning av det sistnämnda föredraget yttrade sig herrar Enkvist, Saris och Sundman. Ordföranden tackade de båda föredragshållarna.

§ 9. Fil.mag. Eva Castrén berättade om kemistkongressen i Lissabon i september 1956. Ordföranden tackade mag. Castrén för redogörelsen.

§ 10. Efter mötet följde samkväm.

*Per Falck*

## Berättelse över Kemiska Sällskapets i Åbo verksamhet under år 1955

Under sitt trettiosjätte verksamhetsår har Kemiska Sällskapet i Åbo sammanträtt till fem ordinarie möten. Under förra delen av året användes såsom tidigare Åbo Akademi Auditorium V som möteslokal. För att om möjligt genom en trivsammare omgivning öka deltagarfrekvensen har Sällskapets möten sedan den 2. 11. 55 hållits i Studentkårens Argentinasal. Mötena besöktes under år 1955 i medeltal av 16 medlemmar (föregående år 13). Kemistuderandena vid Åbo Akademi har såsom tidigare inbjudits till Sällskapets möten. Mötet den 3. 10. 55 anordnades tillsammans med Turun Kemistikerho r.y.

Vid sällskapets möten har följande föredrag hållits:

Prof. *Arthur W. Davison*: »Unfamiliar Valence States Attained by Anodic Oxidation of Metals»

Tekn. dr *Jacobus Sundman*: »Framställning av insulin»

Prof. *Bernd Eistert*: »Versuche mit Enolen und Endiolen»

Prof. *Adolf Metzger*: »Vattnet i naturen»

Dipl.ing. *Eino Lehtonen*: »Råvattensituationen i Åbo»

Fil.mag. *Erkki Linko*: »Rening av konsumtionsvatten»

Fil.mag. *Nils Olof Mustelin*: »Atomkärnan»

Prof. *Jarl Salin*: »Vår anpassning till atomåldern»

Dipl.ing. *M. Wolff*: »Westinghaus serietillverkning av atomkraftverk»

Vid ett extra föredragstillfälle berättade perlonets uppfinnare dr. *Paul Schlack* om »Chemie und Technologie der syntetischen Fasern aus Polyamiden».

Vid Turun Kemistikerhos 10-års jubileum representerades Sällskapet av viceordföranden, tekn. dr Bengt Forss.

Under verksamhetsåret har 10 nya medlemmar invalts. Medlemsantalet utgör vid årets slut 101, varav tre är hedersledamöter, 93 ordinarie och 5 extra medlemmar. 43 medlemmar är bosatta å annan ort.

Förvaltningen har under det gångna året handhaft av följande medlemmar:

Dipl.ing. *Henning Doepel*, ordförande

Tekn.dr *Bengt Forss*, viceordförande

Prof. *Per Ekwall*, medlem av styrelsen

Dipl.ing. *Jarl Stigell*, medlem av styrelsen och klubbhövding

Fil.mag. *Lars Sjöblom*, sekreterare

Fil. kand. *Ingvar Danielsson*, kassör,

Tekn. dr *Henrik H. Bruum*, revisor

Dipl.ing. *Ragnar Petterson*, revisor

Dipl.ing. *Alve Ringvall*, revisorssuppleant

Åbo, den 10 januari 1956.

*Lars Sjöblom*

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo årsmöte onsdagen den 30 november 1955 kl. 19,30 i Studentkårens Argentinasal. Förhandlingarna leddes av Sällskapets ordförande dipl.ing. **Henning Doepel**. Närvarande: 25 medlemmar samt fabriks studerande vid Åbo Akademi.

§ 1. Protokollet från föregående möte upplästes och förklarades justerat.

§ 2. Som nya medlemmar i Sällskapet invaldes dipl.ing. *Rune Nylander* föreslagen av apotekare *Nylander* och ordföranden samt dipl.ing. *Reino Ekholm* föreslagen av prof. *Ekwall* och sekreteraren.

§ 3. Enligt Sällskapets stadgar bör årsmötet hållas i december månad. Av praktiska skäl hade mötet dock utlysts till dagens datum. Sällskapet biföll styrelsens anhållan om att mötet detoaktat skulle betraktas som årsmöte.

§ 4. Styrelsens förslag till funktionärer för nästa verksamhetsår var följande:

ordförande: tekn. dr *Bengt Forss*

viceordförande: prof. *Anders Ringbom*

medlem av styrelsen: dipl.ing. *Henning Doepel*

medlem av styrelsen och klubbhövding: dipl.ing. *Jarl Stigell*

sekreterare: fil.mag. *Lars Sjöblom*

Mag. *Sjöblom* framförde en avvikande åsikt beträffande valet av sekreterare.

Under den därav försakade diskussionen föreslog prof. *Metzger* att Sällskapets kallelser under nästa år skulle dupliceras hos *Pargas Kalkbergs Ab*. På grund härav lät sekreteraren övertala sig att acceptera ett återval.

Sällskapet beslöt därefter enhälligt utse den föreslagna styrelsen.

§ 5. På styrelsens förslag återvaldes kassören, fil.kand. *Ingvar Danielsson*, revisorerna, tekn.dr *Henrik H. Bruun* och dipl.ing. *Ragnar Pettersson*, samt revisorsuppleanten, dipl.ing. *Alve Ringvall*.

§ 6. Styrelsen ansåg att den del av medlemsavgiften till Finska Kemist-samfundet som kommer Sällskapet tillgodo (mk 150) var för låg. Efter en kort diskussion erhöi styrelsen i uppdrag att underhandla med Kemist-samfundet om en höjning av Sällskapets andel till 250 mk.

§ 7. Kvällens tre föredrag behandlade atomkraften. Det första föredraget, »Atomkärnan», var avsett att hållas av prof. *K-G. Fogel*. På grund av dennes förfall redogjorde i stället fil.mag. *Nils Olof Mustelin* för den teoretiska bakgrunden till kvällens tema. I ett anförande om »Vår anpassning till atomåldern» diskuterade prof. *Jarl Salin* atomkraften ur kraftekonomisk synpunkt med speciell hänsyn till förhållandena i vårt land. Till sist berättade dipl.ing. *M. Wolff* (Helsingfors) på basen av en offert om »Westinghaus serietillverkning av atomkraftverk».

I den livliga diskussionen efter föredragen sekunderades föredragshållarna och ordföranden av proff. *Ekwall*, *Qvist* och *Ringbom*.

*Lars Sjöblom*

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo möte onsdagen den 8 februari 1956 i Studentkårens Argentinasal. Förhandlingarna leddes av Sällskapets ordförande tekn. dr *Bengt Forss*. Närvarande 25 medlemmar och talrika studerande vid Åbo Akademi.

§ 1. Protokollet från föregående möte upplästes och förklarades justerat.

§ 2. Sekreteraren uppläste berättelsen över Sällskapets verksamhet under år 1955, varefter den avgående styrelsen beviljades ansvarsfrihet.

§ 3. Kassören uppläste revisorernas utlåtande och meddelade att det gångna årets förlust varit 3 085: —. Behållningen vid årsskiftet var 6 492: —. Mötet beviljade även kassören ansvarsfrihet.

§ 4. På förslag av ordföranden och sekreteraren invaldes dipl.ing. *Per-Johan Aschan* och *Carl-Erik Bruun* som nya medlemmar i Sällskapet.

§ 5. Kvällens tre föredrag berörde frågan »Tvål eller syntetiska tvättmedel?» Fil.kand. *Ingvar Danielsson* gav en överblick av tvättprocessens teori, medan dipl.ing. *Max Ekblad* berättade om tvåltvättmedel och dipl.ing. *Bengt Broms* redogjorde för de syntetiska tvättmedlens framställning och egenskaper. Föredragen gav upphov till en livlig diskussion i vilken deltog, förutom föredragshållarna, medlemmarna: *Aspelund*, *Ekwall*, *Forss*, *Kajander*, *Othman*, *Qvist*, *Ringbom*, *Ringvall* och *Salin*.

*Lars Sjöblom*

## Notiser — Uutisia

### *Teknisk biokemi i England*

I marsnumrets ledande artikel i den brittiska facktidskriften för kemiingenjörer, *British Chemical Engineering*, slår redaktionen ett slag för att ämnet teknisk biokemi skall vinna en större spridning vid de engelska universitetet. Först framhålls det, att ämnet redan har en viktig ställning vid universitetet i Förenta staterna och att synnerligen starka skäl föreligger för att detsamma skulle gälla också i England. Både vid *Birminghams* och vid *Manchesters* tekniska högskolor har man nyligen börjat anordna kurser som välkomnas som ett första steg i den erforderade riktningen.

Efter att med ett flertal olika exempel ha belyst hur biokemiingenjören har samma funktioner att fylla i fråga om biologiska produkter som kemiingenjören i fråga om kemiska, visar man på hur t.o.m. olika elementära data av teknisk betydelse på detta område saknas i kemiingenjörernas uppslagsverk. Här skulle enligt tidskriften specialister i teknisk biokemi ha en stor uppgift att fylla.

I artikeln framhålls till slut att »enligt vår åsikt har England helt enkelt inte råd att fortsätta att negligera den tekniska biokemin». *Penicillinet* utväljes som exempel. Det upptäcktes i England men det var amerikanerna som exploaterade detta värdefulla antibiotikum. Om de brittiska myndigheterna blott hade förstätt den tekniska biokemins betydelse kunde kanske engelsmännen nu, i stället för amerikanerna, innehaft ledningen på det antibiotiska området.

Hbl 7. 4. 1957.

*Sterilisering av kloakvatten med radioaktiv strålning* planeras i *Los Angeles* för att förbättra den nuvarande reningen av stadens avfallsvatten. Bestrålningen skall utföras efter det fett och sedimenterbara föroreningar av lägsnats. Det anses att metoden kommer att ställa sig billigare än klorering och samtidigt effektivare, då klor troligen inte förmår oskadliggöra polio- och andra virus i kloakvattnet. (*Chemical and Engineering News*, Jan. 30, 1956.)

*Lungkräfta av cigarrettrökning*. Hälsovårdsmyndigheterna i England är bekymrade över det ständigt tilltagande antalet dödsfall av lungkräfta och konstaterar samtidigt att konsumtionen av cigarretter fortfarande tilltager. Trots att det inte ännu entydigt har kunnat utrönas om cigarrettrökningen förorsakar lungkräfta, har det i varje fall konstaterats att den ökat i samma takt som antalet diagnosticerade fall av lungkräfta. Under perioden 1944—1954 har i England antalet dödsfall av lungkräfta fördubblats. (*Chemical and Engineering News*, Mars 5, 1956.)

*Fluorid i dricksvattnet*. Hälsovårdsmyndigheterna i *New York* har förordat en allmän fluorid tillsats till stadens dricksvatten. Genom denna åtgärd väntas tandrötan minska hos såväl vuxna som barn, och man räknar med att antalet nya fall per år skall nedgå med hela 60 %. Rapporten relaterar framgångsrika försök med natriumfluorid, natriumsilikofluorid och silikofluorvätesyra, men tar inte ställning till vilken kemikalie som bör användas. Av ekonomiska skäl torde silikofluorvätesyra närmast komma i fråga. (*Chemical and Engineering News*, Jan. 30, 1956.)

## Innehåll 1956 Sisältö

Bjarne Alm: Titring av svagt sura grupper i basiska lösningsmedel ( <i>referat</i> ) .....	30
Lars Andersen: Nitring av fenoler substituerade med kolhaltiga grupper ( <i>Nitration of Phenols Substituted with Carbon-Containing Groups</i> ) .....	17
J. B. son Bredenberg: Strukturen hos xantoperol, en substans från enved ( <i>referat</i> ) .....	105
T. Brehmer und P. Alha: Die katodische Ausfällung des Indiums aus EDTA-Lösungen ( <i>The Cathodic Precipitation of Indium in Sesquiterene Solution</i> ) .....	95
T. Brehmer och P. Nirkko: Om svaveldioxid och dimethylanilin ( <i>About Sulfur dioxide and Dimethylaniline</i> ) ....	19
T. E. Brehmer: Om utbytet mellan faserna i systemet Cu-metall/Ag-lösning ( <i>On the Exchange between Phases in the Arrangement Cu-Metal/Ag-Solution</i> ) .....	55
Tor Magnus Enari: Om riboflavinproduktion hos mikroorganismer ( <i>On the Production of Riboflavin by Micro Organisms</i> ) .....	47
B. V. Enüstün: Om Hydrolysis Equilibrium .....	59
Arne Fredga: Steriska effekter hos syntetiska växthormoner ( <i>The Stereoisomeric Effects in the Synthetic Growth Hormones</i> ) .....	65
F. W. Klingstedt: Professor A. E. Sandelin som forskare och tekniker — några minnesord ( <i>Dr. A. E. Sandelin as Scientist and Technician — some Words in Remembrance</i> ) ..	6
Anders Ringbom: Användning av kelatkomplex vid kemisk analys ( <i>The Use of Chelating Agents in Chemical Analysis</i> ) .....	82
Nils-Erik Sarin: Pathways of Biological Nitrate Reduction .....	36
Jacobus Sundman: Komplexon som läkemedel ( <i>referat</i> )	106
Jacobus Sundman: Kurt Buch 75 år .....	33
Rolf Uggla: Manometric Determination of Carbon Dioxid with Soda Asbestos .....	61
Walter Qvist: Edvard Hjelt, ett hundraårsminne ( <i>100 Year's Memory of Edvard Hjelt</i> ) .....	1

## Finska Kemistsamfundets Meddelanden

Annonspris för  $\frac{1}{1}$  sida i. i. 1954

på annonssidor	8.000:—
på sidor mot text	10.000:—
på bakpärmen	10.000:—

Prenumerationspris

i Finland	400:—
till utlandet	500:—

Annons- och prenumerationsärenden

*Fil.mag. B. C. Fogelberg*

Centrallaboratorium Ab S. Hesperia, 4. tel. 44 01 01, 67 10 19

## Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja

Ilmoitushinnat  $\frac{1}{1}$  sivulta i. i. 1954

ilmoitussivuilla	8.000:—
tekstin vastaisella sivulla	10.000:—
takakannessa	10.000:—

Tilaushinta vuosikerralta

Suomessa	400:—
Ulkomailla	500:—

Ilmoitus- ja tilausasiat

*Fil.maist. B. C. Fogelberg*

Oy Keskuslaboratorio E. Hesperian, 4. puh. 44 01 01 67 10 19

**B**

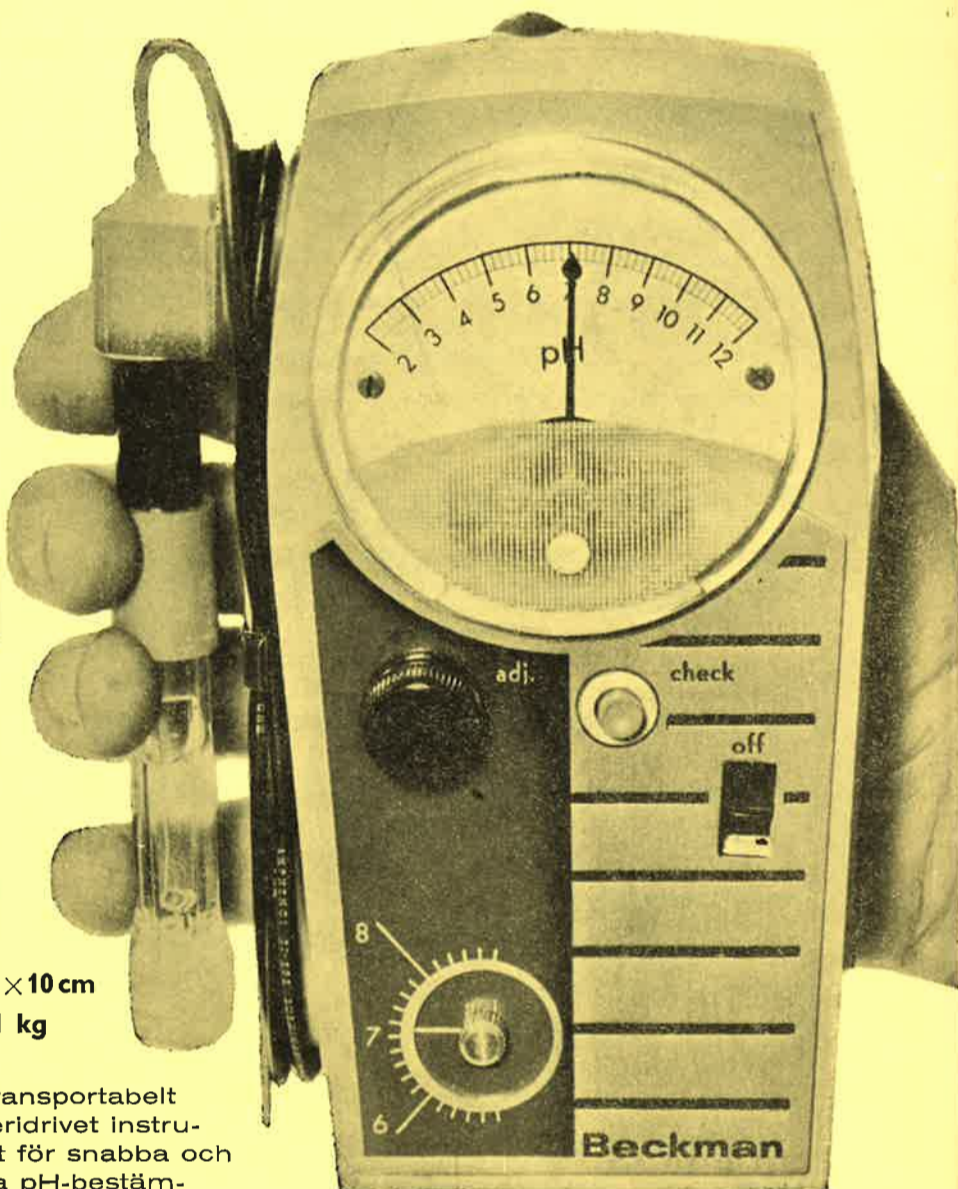
pH-mätare i fickformat

**E****C****K****M****A****N**

15×7×10 cm

vikt 1 kg

ett transportabelt  
batteridrivet instru-  
ment för snabba och  
säkra pH-bestäm-  
ningar



**G. W. BERG & Co**

Helsingfors — Fabiansgatan 14 • Tel. 11 541