

KEMIKALIER



BANG & Co

HELSINGFORS tel. 11041

Finska Kemistsamfundets Meddelanden

Annonsspris		Prenumerationspris	
på annonssidor	8.000:—	i Finland	800:—
på sidor mot text	8.000:—	till utlandet	1000:—
på bakpärmen	10.000:—		

Annonser och prenumerationsärenden

Fil.mag. Karin Sandelin

Universitetets Virologiska institution, Fabiansg. 24, tel. 34 803

Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja

Ilmoitushinnat		Tilauhintat	
ilmoitussivuilla	8.000:—	Suomessa	800:—
tekstin vastaisella sivulla	8.000:—	Ulkomailla	1000:—
takakannessa	10.000:—		

Ilmoitus- ja tilausasiat

Fil. maist. Karin Sandelin

Yliopiston Virusopin laitos, Fabianink. 24, puh. 34 803

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN

SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA

69 årg.

1960 N:o 2

69 vuosik.

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

ALBERT SUNDGREN — MAGNUS ALFTHAN — TERJE ENKVIST
OLOF FORSANDER — CHARLEY GUSTAFSSON — GÖSTA SILÉN
TOR SMEDSLUND — JACOBUS SUNDMAN

Sekreterare — Sihteeri
TOR-MAGNUS ENARI Rönnvägen 30 Pihlajatie tel 53 902, 48 55 17 puh

Kassör — Rahastonhoitaja
KARIN SANDELIN, Universitetets Virologiska institution — Yliopiston Virusopin laitos,
Fabiansg. 24 Fabianink. tel 34 803 puh

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

Redaktör — Toimittaja
HARALD NYBERG, Ädvägen 4 Haahkatie tel 61 768, 67 52 60 puh

Ossian Aschan 1860—1960*

Den 16 maj hade 1960 100 jämnt år förflutit sedan Ossian Aschans födelse. Han var en av Finlands främsta kemister, världsberömd forskare särskilt på terpen-, kamfer- och hartssyrekemins, men även på petroleumkemins och konstkauschukens områden, framstående universitetslärare och initiativtagare till industrins kemiska forskningsinstitut Centrallaboratorium. Han var också en av de tre stiftarna av Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura år 1891 och under flere decennier samfundets ledande själ och senare hedersledamot och grand old man. Han avled den 25 februari 1939.

* Minnesord framförda vid Finska Kemistsamfundets möte den 23 maj 1960. Den 16 maj nedlade Finska Kemistsamfundets styrelse en krans vid Ossian Aschans grav, där andra kransar nedlades av bl.a. Kemiska institutet vid Helsingfors Universitet, Svenska Tekniska Vetenskapsakademien i Finland och Suomalaisten Kemistien Seura.



Ossian Aschan 1860—1960

Hans gärning har skildrats i flere biografier och minneskrifter (1) (2) och han har själv i sina stora sammelværk *Chemie der alicyklischen Verbindungen* (1905) och *Naftener, terpenener och kamferarter* (1926) givit en god bild av sin viktigaste forskning. En förteckning över hans omkring 250 publikationer finnes tryckt i *Finska Kemistsamfundets Meddelanden* (2).

När man i dag, med ett perspektiv om några decennier, försöker skapa sig en uppfattning om de viktigaste resultaten av hans verksamhet, finner man att den senare utvecklingen i flere fall givit speciellt intresse åt några av hans forskningsområden, vars betydelse samtiden ej ännu kunde till fullo uppskatta. Detta gäller vissa av hans petroleumkemiska undersökningsresultat, som var tidiga och märkliga föregångare till det som långt senare i Amerika börjat kallas petrokemi och som nu dominerar den kemiska industrin i hela världen. Hit hör bl.a. hans synteser av isopren, benzen, toluen m.m. ur petroleumdestillationsrester och av isoamylalkoholer, isovaleriansyror, bärnstenssyra och den numera för nylonfabrikation använda adipinsyran ur petroleter. Hans försök med en kondensering av en blandning av isopren och amylen förebådade på sätt och vis

sampolymerisationsprincipen. Hans hartssyrearbeten har sammanhang med den försöksverksamhet, som via införandet av talloljedestillationen genom Alfons Hellström i Kotka lett till fabrikation av inhemskt papperslim ur sulfatcellulosa - svartlut. Aschan uppfann år 1910 utan att känna till ungefär samtida försök i utlandet polymerisation av ett butadienkolväte (isopren) till konstkauschuk med natriummetall som reagens, ett förfarande vars princip halvtannat decennium senare ledde till fabrikation av den bekanta konstkauschuken buna i Tyskland. Själva namnet buna är ju härlett från första stavelserna i orden butadien och natrium. Han uppfann också år 1908 hos den kända tyska firman Schering i Berlin tekniska fabriktionsmetoder för syntetisk fabrikation av kamfer ur terpenin. Dessa metoder gällde närmast framställning av kamfer ur terpenet kamfen på två olika vägar, av vilka den ena innefattade katalytisk och omvändbar väteavspjälkning ur isoborneol.

I kamfer- och terpenkemin utförde han bl.a. omfattande och betydelsefulla strukturbestämningar på kamfer, kamfersyror och isofenkon, upptäckte cyklofenken och utförde syntes av ett konstgjort terpen, dipren, genom sammanslagning av två molekyler isopren. Hans mest berömda arbete på detta område är kanske framställningen av den första mellanprodukten vid den tekniska framställningen av den syntetiska kamfern, nämligen den äkta, tertiära pinenhydrokloriden. Hans studier av organiska föreningars rymdstruktur var omfattande och han införde ett förfarande i hela världen använt grafiskt framställningssätt för de olika stereoisomererna. En föreställning om hans friska experimentlust ger hans försök att framställa en ring av fem kväveatomer, ett arbete som tangerar moderna och högaktuella forskningar på raketbränsleområdet, hans upptäckt av diacetyl i smöraromen och hans arbeten om tillgodogörandet av graniternas kalihalt för konstgödning etc. och framställning av för papperslim användbart aluminiumsulfat ur inhemska leror. Hans originella försök med bildning av sjömalms i glaskärl under 25 år var en av hans många studier av vattenhumus och sjömalmsbildning.

Hans kontakter med den internationella kemin var omfattande. Sin doktorsavhandling utarbetade han vid Stockholms Högskola och i Tyskland arbetade han i årtal, bl.a. under ledning av eller i samarbete med de världsberömda kemisterna. A. W. Hofmann i Berlin, Wislicenus i Leipzig och Adolf von Baeyer i München. Ganska enastående för en utlänning var att Aschan år 1906 av filosofiska fakulteten vid universitetet i Göttingen tilldelades det stora Vallbruch-priset för det under de två föregående på tyska språket utgivna bästa arbetet inom naturvetenskaperna. Priset gällde »Chemie der alicyklischen

den i den moderna plastfabrikationen så vanliga och viktiga *Verbindungen*».

Aschan hade ett brinnande intresse för utvecklandet av den inhemska kemiska industrin. Han försökte redan år 1908 genom statens försorg få till stånd ett kemiskt forskningsinstitut för detta ändamål. Men staten ställde sig kallsinnig och tanken på ett sådant institut lyckades han realisera först år 1916 genom en privat sammanslutning av intresserade industrier. Det nya »Centrallaboratorium» arbetade de tre första åren i ett litet rum i Universitetets kemiska institut som hyrdes mot en avgift om 1000 mk om året. En av de första tre anställda var sedermera Nobelpristagaren och föreståndaren för Finlands Akademi, A. I. Virtanen, som var en av Aschans elever och vars doktorsavhandling rörde hartssyror ur tallolja. Centrallaboratorium är nu ett stort institut med omkring 160 anställda och det har tjänat som förebild för ännu större, men långt senare grundade institut i de andra nordiska länderna. Aschan arbetade vid Centrallaboratorium med stort intresse ända till de sista åren av sitt liv och utförde där bl.a. grundläggande forskning rörande cellulösans tekniskt viktiga rödfärgning.

En utomordentlig arbetsförmåga är en del av förklaringen på Aschans framgångsrika verksamhet. Hans uthållighet och energi togs i anspråk utom av hans forskning också och det i högsta grad av hans undervisning vid Helsingfors Universitet, där han tidtals skötte hela katederundervisningen och alla specialarbeten, och tentamina vid kemiska institutet, en omänsklig arbetsbörda. Docent blev han redan 1886, och år 1908 kallades han till ordinarie professor i kemi och verkade som sådan ända till år 1927. Under fyra decennier utbildade han en hel generation kemister. Hans tillsammans med Hjelt utgivna lärobok i organisk kemi användes på sin tid i hela Norden. Hans elev och senare privatassistent, sedermera professorn vid Åbo Akademi F. W. Klingstedt (1) säger om honom i ett minnestal bl.a.: »För en ung assistent var han det bästa stöd man kunde begära. Han kunde vara mycket bestämd, men var ej oersonlig. Han lade främsta vikten vid att man skulle ta intresserat och allvarligt på alla sina uppgifter och att man för egen del skulle hålla målet högt och vinnlägga sig om självständigt arbete. Man skulle lära sig att stå på egna ben. Efter det eleverna som kandidater eller licentiater definitivt lämnat boet på Kemicum för att vandra fram sin väg i livet, gav Aschan med levande intresse och vaken uppmärksamhet akt på deras stråt, redo att råda och stöda där så behövdes.» — Bland hans elever var bl.a. hans efterträdare som professor i organisk kemi och terpenforsknare N. J. Toivonen.

I Svenska Tekniska Vetenskapsakademien i Finland var han ordförande från dess stiftande år 1921 elva år framåt. Han var

hedersledamot av åtskilliga inhemska föreningar och ledamot i flere utländska vetenskapliga samfund. Bland andra utmärkelser mottog han Gadolinmedaljen i guld av Suomalaisten Kemistien Seura för utomordentliga resultat som forskare i teoretisk och tillämpad kemi, år 1937 tillsammans med Gust. Komppa. Tillsammans med denne gav han i kemin i hemlandet i hög grad sin prägel åt sin tid, som man utomlands kan få höra kallas Finlands kemiska guldålder.

1. F. W. Klingstedt, *Finska Kemistsamfundets Medd.* 49 (1940) 99.
2. W. Qvist, *Finska Kemistsamfundets Medd.* 52 (1943) 210.

Terje Enkvist

Johan Gadolin — ett tvåhundraårsminne

(The 200th Anniversary of Johan Gadolin)

Lars Sjöblom

Åbo Akademi, Åbo

Då Åbo akademi grundades år 1640 hade kemin ännu ej någon självständig ställning bland naturvetenskaperna. I den mån kemiundervisning överhuvudtaget förekom, meddelades den av lärare i medicin, fysik eller något annat ämne. Först drygt 100 år senare fick undervisningen i kemi en officiell prägel genom att *Pehr Kalm*, som var den första innehavaren av en nyinrättad professur i ekonomi, genom kungligt brev av den 18 mars 1748 ålades att även föredra kemi, mineralogi, zoologi och botanik. *Kalm* torde dock ha hyst föga intresse för kemi, ty blott ett par av de talrika dissertationer, som utkom under hans presidium, visar en svag anknytning till detta ämne. Fem år senare fick Akademien sin första kemie docens i *Samuel Chydenius*, som kort därpå även utnämndes till extra ordinarie adjunkt. Han omkom dock redan 1757 genom en olyckshändelse. Vid samma tid erhöll även *Johan Pihlman* rätt att »docera i chemien och the dertill ledande stycken». Även hans verksamhet vid Akademien blev kortvarig, ty 1760 tillträdde han konrektorsbefattningen vid Björneborgs trivialskola.

Den första professorn i kemi fick Åbo akademi år 1758, då *Petter Adrian Gadd* utnämndes till extra ordinarie »Chemiae-Physicae och Oeconomiae Professor» utan lön. År 1761 utbröts kemin från ekonomi-professorns läroområde och *Gadd* fick en ordinarie professur i kemi med skyldighet att undervisa såväl »Chemia oeconomica» som »Chemia physica». *Gadds* intresse riktade sig huvudsakligen åt det ekonomiska hållet, hans tid och krafter splittrades på en mängd olika uppdrag och han lyckades ej väcka något större intresse för den rent vetenskapliga kemin och dess studium. Åran därav tillkommer hans efterföljare *Johan Gadolin*.

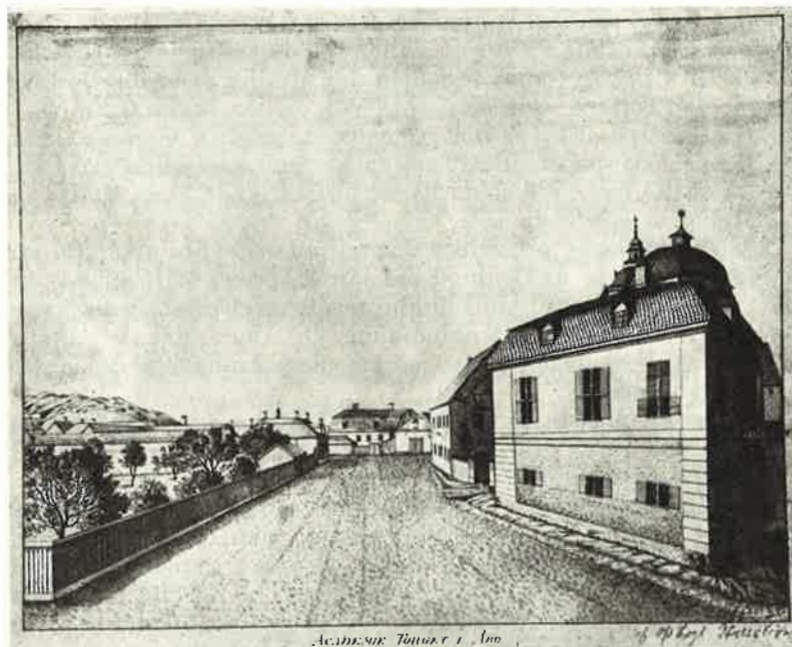


Fig. 1 Akademitorget i Åbo 1795. Bottenvåningen i huset framme t. h. inrymde Akademiens första kemiska laboratorium (1764—1804). I fonden t. v. skymtar Vårdbberget, på vars sluttning Gadolin hade sin trädgård och sitt privatlaboratorium. Efter en av C. P. Hellström utförd teckning i Universitetsbiblioteket i Uppsala.

Johan Gadolin var av gammal åboländskt odalsläkt. Hans farfarsfar *Anders* var bonde på Magnula hemman i Nykyrka och farfadern *Jakob* slutade sina dagar som kontraktsprost och kyrkoherde i Virmo.

Johan Gadolin föddes i Åbo den 5 juni 1760 som andre sonen till teologieprofessorn, sedermera biskopen i Åbo *Jakob Gadolin* och *Elisabeth Browallius*. Fadern hade tidigare varit professor i fysik och hade ett aktat namn som naturforskare. Även morfadern, *Johan Browallius*, var en känd naturvetenskapsman och en ungdomsvän till *Linné*. *Johan Gadolin* hade sålunda gott påbrå för sin blivande livsuppgift.

År 1775 blev *Johan Gadolin* inskriven i Åbo akademi och ägnade sig till en början enligt faderns önskan huvudsakligen åt matematiska studier. Inom kort vaknade dock hans intresse för kemin: »Chemien tycktes mig vara mera lämpad efter mitt humeur. Jag afhörde flitigt prof. *Gadds* lectioner och bevistade de laborationer som han, ehuru sällan, uti laboratorio chemico anställde, samt studerade emellanåt de kemiska böcker jag dels af min Fars bibliothek, dels genom lån af prof. *Gadd* kunde

komma åt». * Möjligheterna att studera kemi i Åbo var dock mycket begränsade. Vid nyss fyllda nitton år begav sig *Gadolin* därför till Uppsala för att fortsätta sina studier. Där företrädde kemin av *Torbern Bergman*, som var en av Europas främsta auktoriteter på sitt område. *Gadolin* stannade i Uppsala ända till 1783 och åtnjöt där *Bergmans* undervisning »publice, privatim och privatissime». Vid sidan härav fortsatte han även studierna i matematik och fysik.

Under *Bergmans* presidium disputerade *Gadolin* år 1781 pro exercitio med en avhandling om järnanalyser. ** Följande år blev han promoverad till filosofie magister efter att ytterligare ha utgivit en matematisk avhandling. *** Under det sista året i Uppsala påbörjade han även sina undersökningar rörande det specifika värmets.

Torbern Bergman avled år 1784 och *Gadolin* sökte då den lediga professuren i kemi vid Uppsala universitet. Han blev uppställd i andra förslagsrummet efter sin äldre medtävlare *Johan Afzelius*, som även erhöll tjänsten. *Gadolin* sökte då adjunkturen efter denne och erhöll första förslagsrummet, men blev förbigången vid utnämningen. Följande år rönt han ett liknande öde vid besättandet av en adjunktur i Åbo, där han förbigicks av sin äldre kollega *Anders Röring*. För denna motgång fick han dock snabbt compensation, ty den 2 juli 1785 kallades han till e.o. adjunkt och två månader senare fick han kunglig fullmakt såsom e.o. professor vid Åbo akademi.

För att ytterligare fördjupa sina kunskaper begav sig *Gadolin* våren 1786 på en resa till Danmark, Tyskland, Holland och England. Under denna knöt han förbindelser med många av samtidens främsta naturforskare. Särskilt givande blev hans samarbete med *Richard Kirwan* och *Adair Crawford*. Värdefull var även kontakten med *Lorenz Crell*, i vars *Chemische Annalen* *Gadolin* blev en flitig medarbetare. Han återvände till hemlandet i maj 1788.

Kort efter *Gadolins* återkomst till Åbo avled *Röring*, varefter *Gadolin* utnämndes till hans efterträdare som ordinarie adjunkt i kemi. Redan 1787 hade *Gadd* befriats från sin undervisningskyldighet och *Gadolin* utnämndes nu även till professor i survivance. År 1790 erhöll han dessutom säte och stämman i filosofiska fakulteten med samma rättigheter, som de ordinarie professorerna. Detta synes ej ha behagat *Gadd*, som besvärade sig hos konungen med följd att *Gadolin* 1792 även fick säte i kon-

* *Gadolins* personliga anteckningar cit. enl. *Tigerstedt* 4.

** *Dissertatio chemica de analysi ferri, praeside Torbern Bergman. Upsaliae 1781. 74 s. 4:o.* — Ingår även i samtliga upplagor av *Bergmans* »*Opuscula physica et chemica*».

*** *Dissertatio gradualis de problemate catenario, praeside Freder. Mallet. Upsaliae 1782. 36 s. 4:o.*

sistorium. *Gadd* avled år 1797 och den 20 april 1798 installerades *Gadolin* som ordinarie professor, varvid han höll en föreläsning »*De hodierna Chemia cum antiquiore comparata*».

I *Johan Gadolin* fick Åbo akademi sin första representant för en rent vetenskapligt inriktad kemi. Ehuru *Gadolin* i främsta rummet var vetenskapsman och forskare, ägnade han även undervisningen ett stort intresse. Bl.a. utarbetade han en lärobok, * där han i tolv kapitel behandlar kemin i hela dess omfattning. Det var den första originalläroboken på svenska, som förfäktade en antiflogistisk uppfattning. För övrigt utmärks den av en för *Gadolin* karakteristisk klarhet i framställningen och en ypperlig språkbehandling.

Gadolins främsta insats i samband med undervisningen var dock införandet av praktiska övningsarbeten. Regelbundna laborationer förekom överhuvudtaget ej på denna tid och Åbo akademi blev genom *Gadolins* åtgärd en föregångare på den praktiska kemiundervisningens område i Europa. T.ex. i Tyskland infördes laborationsövningar först i mitten av 1820-talet av *Liebig*.

Utförandet av kemiska övningsarbeten erfordrade ett tillräckligt laboratorieutrymme. Vid Åbo akademi fanns sedan 1763 ett kemiskt laboratorium omfattande två rum i bottenvåningen till det tvåvåningshus, i vilket den anatomiska lärosalen var inrymd. Huset var illa uppfört och golvet i bottenvåningen var delvis lägre än markytan, så att rummen ständigt hölls fuktiga. Dessa lokaliteter tillfredsställde givetvis ej *Gadolins* krav på en kemisk universitetsinstitution och han påyrkade därför ett nytt laboratorii chemici inrättande. Vid samma tid hade planer på ett nytt akademihus uppstått och det beslöts att det nya kemiska laboratoriet skulle få rum inom ramen för detta. År 1804 inrättades det gamla laboratoriet till en smedja för nybyggnadens behov och Akademin saknade därefter helt eget kemilaboratorium ända tills det nya kunde tas i bruk vidpass 1815. Under dessa tio år försiggick den praktiska kemiundervisningen i *Gadolins* privata laboratorium, som var beläget invid Klosterbacken. Detta har sin egen intressanta historia, som står i samband med tidens strävan till nyttigheternas befrämjande i ekonomins och vetenskapens tecken.

Trots sin stora vetenskapliga aktivitet hade *Gadolin* krafter över även för ekonomiska företag i tidens anda. Sedan 1793 hade han del i ett brännvinsbränneri, som var beläget i *Weckters* gamla gård på den plats där *Barkers* fabrik numera befinner sig. Vid ungefär samma tid engagerade han sig även i en tobaksfabrik, som på 1790-talet hade privilegier i Nådendal och senare flyttade till Åbo under namnet Nyaste tobaksfabriken. Sedan 1799 var *Gadolin* huvudintressent i detta företag.

* *Inledning til chemien. Åbo 1798. 150 s. 8:o.*

Ekonomiska spekulationer torde även ha bidragit till att *Gadolin* år 1794 inköpte ett par stora åkrar på södra sluttningen av Vårdberget. Området, som omfattade ca $8\frac{1}{2}$ tunnland, inrättades till en mönstergill trädgård. Där hade *Gadolin* bl.a. en av landets största fruktodlingar och måhända odlade han där även tobak för sin fabrik. Här byggde han sig även ett laboratorium, som ursprungligen var avsett för tekniska ändamål. År 1797 ansökte nämligen *Gadolin* tillsammans med sin svåger *Gustaf Johan Tihleman* om kungligt privilegium för inrättandet av ett laboratorium för tillverkning av artificiella mineralvatten och farmaceutiska preparat. Privilegiet erhöles följande år, medan däremot den begärda tullfriheten för transport av laboratoriets produkter till rikets alla delar avslogs. På grund härav kom någon produktion i större skala aldrig i gång. Laboratoriet hade emellertid under tiden färdigbyggt och användes sedermera av *Gadolin* huvudsakligen som handlaboratorium vid forskningsarbetet. Det var detta laboratorium, som han även upplät för kemiundervisningens behov under det nya akademihusets byggnadsskede.

År 1811 försökte *Gadolin* avyttra laboratoriet och hela trädgårdsanläggningen till Akademin. Syftet härmed stod delvis i samband med att staten för nämnda år upptog en adjunkt i teknologi och ekonomi. Det föresvävade *Gadolin* att här erbjöds en möjlighet till inrättandet av ett teknologiskt institut under nämnda adjunkts ledning. Åtgärden ledde dock ej till något resultat.

Slutligen sålde *Gadolin* år 1816 hela anläggningen till apotekaren *Henrik Johan Kjöllfeldt*, som i laboratoriebyggnaden inrättade ett ölbryggeri. Denne försökte sig även på att hyra ut trädgården till ett nöjesfält, som gick under namnet *Surutoin*. *Kjöllfeldt* sålde 1822 trädgården till bryggaren *Pehr Daniel Lundberg*, som fortsatte med att utnyttja den till nöjesetablissemang. Denne gjorde konkurs år 1825 och på konkursauktionen följande år återköptes hela lägenheten av *Gadolin*. Vid Åbo brand 1827 led trädgården och dess byggnader knappast någon skada, men vid nyregleringen av stadsplanen 1828 inlöstes området till tomter och trädgården spolierades totalt. Laboratoriebyggnaden finns fortfarande kvar i väl bibehållet skick, ehuru något tillbyggt. Den blev 1833 ett »feberlasarett» och utnyttjas f.n. av Åbo stad som barnhem. *

Huvuddelen av *Johan Gadolins* vetenskapliga arbeten faller inom den fysikaliska och den oorganiska kemien.

Hans första självständiga undersökningar berörde det specifika värmets. Det experimentella arbetet var utfört med en för tiden

* Inom Kemiska sällskapet i Åbo har framkastats tanken, att *Gadolins* gamla laboratoriebyggnad borde inredas till ett laboratoriemuseum.



Fig. 2. *Gadolins* laboratoriebyggnad på Vårdberget. Fotografi från år 1909. Numera har en vindsvåning tillbyggt. Åbo Akademis bildsamlingar.

ovanlig noggrannhet och hans värden skiljer sig i många fall endast obetydligt från vår tids noggrannaste mätresultat. Intresset för det specifika värmets bottnade vid denna tid i föreställningen att man ur detta skulle kunna beräkna den absoluta nollpunktens värde. På basen av sitt omfattande experimentella material kunde *Gadolin* dra slutsatsen att så ej är fallet. Vid tolkningen av sina resultat hade han i detta, liksom i många andra fall, ovärderlig hjälp av sin matematiska begåvning.

Vid *Gadolins* framträdande som självständig forskare dominerades kemins utveckling av striden mellan flogistonteorin och *Lavoisiers* nya läror. *Gadolins* utbildning under *Bergmans* ledning hade gått helt i flogistonteorins anda och kontakter med *Scheele* hade befäst hans inställning till förbrännings natur. Under sin utlandsresa hade han dessutom sammanträffat med flogistonteorins främsta förespråkare, medan han däremot ej besökt Frankrike och sålunda ej heller rönt något personligt inflytande av *Lavoisier*. *Gadolins* uppfattning om förbränningsfenomenet baserade sig därför ursprungligen helt på flogistonteorin. Hans kritiska läggning tillät honom trots detta att omedelbart inse värdet av *Lavoisiers* experimentella arbeten, ehuru han ej genast önskade acceptera dennes vittgående slutsatser. Han utarbetade därför en ny teori, * där han intog en medlande

* *Einige Bemerkungen über die Natur des Phlogistons*, *Crells Chemische Annalen* 1788, I. S. 3—17.

position genom att betona syrets roll vid förbränningen, men samtidigt kvarhålla begreppet flogiston, som han ansåg vara identiskt med det vid förbränningen uppträdande ljuset. Han ändrade därför även namnet flogiston till *lyse*. *Gadolins* teori antogs inom kort av många kända kemister, vilka ej helt ville ansluta sig till *Lavoisiers* radikalare åsikter. Sålunda bekände sig t.ex. *Berzelius* ännu 1808 uttryckligen till denna uppfattning. Själv sammanfattar *Gadolin* sin teori på följande sätt: »Om det således antages, at eldsluften består af syre upplöst uti värme, och at brännbara kroppar alltid innehålla lyse uti sin sammansättning, så följer, at dessas förbränning åstadkommes genom dubbla sönderdelningar, i det syret afsöndras ifrån luften, at förenas med den brännbara kroppens grundämne, medan dennes lyse afskiljes, och jämte luftens värme, yppas för våra sinnen uti den lysande elden». *

Småningom anslöt sig *Gadolin* alltmera helhjärtat till *Lavoisiers* åsikter, vilket framgår av ett antal dissertationer, som utkom under hans presidium. Hans aktivitet på detta område avslutades med en omfattande polemik mot de sista förkämparna för flogistonteori, *Lorenz Crell* och *Johan Fredrik Gmelin*. De utgavs ursprungligen i form av sex disputationer, vilka sedermera även publicerades i *Crells* annaler. ** De behandlar i främsta rummet syrornas natur, varvid *Gadolin* helt ansluter sig till *Lavoisier* och med egna experiment vederlägger den flogistiska uppfattningen.

Gadolins insatser i samband med förbränningsfenomenets uppklärande tillhör otvivelaktigt hans värdefullaste bidrag till kemins utveckling. Ett annat område inom den teoretiska kemin, där *Gadolin* även tog aktiv del, var klarläggandet av affinitetsbegreppet och de kemiska föreningarnas konstanta sammansättning. Hans inställning till dessa problem sammanfattas i en serie om 15 dissertationer, vilka utkom 1815—1819 under titeln *Historia doctrinae de affinitatibus chemicis*, samt i en längre avhandling i den Petersburgska vetenskapsakademins handlingar. *** *Gadolins* uppfattning i dessa frågor är något dunkelt formulerad, men den synes närmast vara att betrakta som en förelöpare till *Berzelius*' några år senare framförda epokgörande teorier.

Som redan antytts behandlade *Gadolins* egen dissertation järnanalyser. Han fortsatte sedermera dessa undersökningar och

* Inledning til chemien, s. 18—19.

** Prüfung der Einwürfe des Herrn H. R. Gmelin gegen Lavoisiers Theorie von der Natur der Säuren, *Crells* Chemische Annalen 1803, I. S. 50—60, 211—219, 313—323.

*** Disquisitio de limitatis in salium compositione proportionibus. Mém. de l'academie des sciences de St. Petersbourg. T. VI (1818). S. 596—659.

publicerade dem 1788 i en avhandling, * som är ett av hans värdefullaste bidrag på den experimentella kemins område. Detta arbete berör reaktionen mellan upplöst järn och blodlut samt sammansättningen hos berlinerblått. *Gadolin* var den förste, som noterade att järnets oxidationsstadium var av betydelse vid denna reaktion. I samband med dessa undersökningar införde han även som den förste användningen av måttanalys för kvantitativa bestämningar. Detta var möjligt genom att han hade en riktig uppfattning om begreppet ekvivalentvikt, något som han tillsammans med *Cavendish* torde ha varit ensam om vid denna tidpunkt. I samband med blodlutsundersökningarna antyder *Gadolin* även föreningens komplexa natur: »Blodluten utgör en förening af blodluts-ämne, alkali fixum och jern, hvilka tillsammans utgöra en såpaktig blandning och hänga starkare tillhopa än 2 och 2 af dem, huru som helst förenade».

Johan Gadolins namn har blivit förevigat i vetenskapen genom en undersökning, som synes rätt anspråkslös jämfört med mycket annat i hans omfattande produktion. I en avhandling av år 1794 ** redogör han för analysen av en tung, svart stenart från Ytterby stenbrott i närheten av Vaxholm. Han fann att denna förutom kiseljord, järnoxid och lerjord innehöll 38 % av en jordart, vilken han ej kunde identifiera med något dittills känt ämne. I försiktiga ordalag antog han därför att det var fråga om en ny enkel jordart. *Gadolins* analys bekräftades 1797 av *Ekeberg*, som hade större mängder av mineralet till sitt förfogande. Denne kallade det nya ämnet *ytterjord* och själva mineralet *yttersten* efter fyndorten. *Klaproth* i Tyskland använde däremot namnen *gadolinjord* resp. *gadolinit*. *Ekebergs* namn för själva grundämnet blev allmänt accepterat (*Yttrium*), medan *Klaproths* benämning på mineralet blev bestående. *Gadolins* upptäckt av den första sällsynta jordartsmetallen följdes inom kort av flere andra. Schweizaren *Marignac*, som 1880 upptäckte en av dessa, gav det sedermera namnet *gadolinium*. *Gadolinium* är ett av de ytterst få grundämnena, som uppkallats efter ett personnamn.

Av *Gadolins* talrika övriga arbeten må ännu några av de intressantaste i korthet omnämnas.

I två avhandlingar av år 1788 *** behandlar han den s.k. vitkokningen, varvid koppar överdras med tenn då de båda metallerna kokas i en lösning av vinsyra. *Gadolin* förklarade fenomenet

* Rön och anmärkningar om järnmalmers proberande på våta vägen. Svenska Vetenskapsakademins Handlingar 1788. S. 115—137.

** Undersökning af en svart tung stenart ifrån Ytterby stenbrott i Roslagen. Svenska Vetenskapsakademins Handlingar 1794. S. 137—155.

*** Om koppars förmåga att fälla tenn ur dess upplösning i vinsyra. Svenska Vetenskapsakademins Handlingar 1788. S. 186—197.

Ytterligare rön om vitkokning. Ibid. S. 292—302.

genom att anta att tennet kan uppträda i olika oxidationstadiet. Att så verkligen är fallet bevisades fyra år senare av *Pelletier*.

I en avhandling om kiselsyrans fällbarhet med kalk ur en alkalisk lösning * påvisar *Gadolin* föreningens sura natur i motsats till den rådande uppfattningen att kiseloxiden var en jordart. I en annan publikation ** bevisar han att brunsten ej såsom det påstods kunde förvandlas i kalk.

Bland *Gadolins* publikationer återfinns även arbeten med teknisk inriktning. Ett exempel på dessa är »*Rön om Rå-salpeters luttrande genom kolstybbe*», *** vilken behandlar kolets avfärgande förmåga. Här förfäktar *Gadolin* åsikten att fenomenet är av fysikalisk natur och beror på »kolets egenskap att draga slemmiga och oljaktiga kroppar i sina mellanrum». Den gängse åsikten var att det rörde sig om en kemisk reaktion.

Ett annat arbete av teknisk natur är »*Beskrifning på en förbättrad Afkylnings-Anstalt för Bränvins-Brännerier*». † Detta arbete utkom redan före *Gadolin* hade intressen i brännvinsindustrin och han använde den beskrivna apparaten även för rent vetenskapliga ändamål, bl.a. för bestämning av vattnets ångbildningsvärme.

Bland *Gadolins* senare arbeten finns det till omfånget vidlyftigaste. †† Det berör ett nytt mineralogiskt system baserat på mineralens kemiska sammansättning. Systemet led av allvarliga brister, vilka även *Gadolin* själv var medveten om, och det fick aldrig någon praktisk betydelse.

De sista disputationerna, vid vilka *Gadolin* presiderade, behandlade framställning av ädelstenar på konstgjord väg. ††† De är helt av spekulativ natur och har sitt intresse blott därigenom att de utgör avslutningen på *Gadolins* i övrigt så betydelsefulla forskargärning.

Vid sidan av sin verksamhet som akademisk lärare, vetenskapsman och privatföretagare, hade *Gadolin* ännu tid och krafter tillövers för företag av allmänt kulturellt intresse. Sålunda var han en av stiftarna till det år 1790 bildade Musikaliska sällskapet i Åbo och den egentliga upphovsmannen till Finska Hushållningssällskapet, som grundades år 1797. Ett bevis på hans intresse för Hushållningssällskapetets strävanden är att han tilldelades sällskapetets stora guldmedalj för sitt svar på en pris-

* *Dissertatio chemica de silica ex solutione alkalina per calcem præcipitata*. Resp. J. *Holstius*. Åbo 1798. 18 s. 4:o.

** *Undersökning huruvida Brunsten kan förvandlas i kalkjord*. Svenska Vetenskapsakademins Handlingar 1789, s. 141—150.

*** Svenska Vetenskapsakademins Handlingar 1791, s. 24—39.

† Svenska Vetenskapsakademins Handlingar 1791, s. 193—213.

†† *Systema fossilium analysibus chemicis examinatorum secundum partium constitutivarum ordinatorum*. Berolini, apud Reimerum. 1825. 240 s. 4:o.

††† *Commentatio de gemmis arte procreandis*. Åbo 1827. 37 s. 4:o.

fråga om hindren för slöjders och manufakturers utveckling i Finland samt medlen till deras upphjälpande. I denna avhandling * föreslår han mycket liberala åtgärder, bl.a. skråväsendets och skyddstillarnas avskaffande samt inrättandet av kreditanstalter för industriidkare. Vidare utpekar han Tammerfors som ett lämpligt industricentrum i Finland: »ifall papperstillverkning någon gång hos oss skulle blifva en stadsmanufaktur ingen Finsk stad dertill vore mera lämplig än just Tammerfors».

Höjdpunkten av *Gadolins* vetenskapliga verksamhet inföll mellan åren 1788 och 1803. Under denna tid publicerade han inemot 40 avhandlingar, som överallt berättigade honom till största anseende. Efter sistnämnda år började hans aktivitet smånigom avta. Alltmera sällan ägnade han sig personligen åt experimentellt arbete och det han publicerade, mest i form av dissertationer, var av underordnat värde jämfört med hans tidigare produktion. Orsaken härtill var delvis en med åren tilltagande närsynthet, men även besvärligheter i samband med de olika ekonomiska företagen verkade säkerligen menligt på hans vetenskapliga arbete. År 1822 fick han avsked från sin professur som emeritus, men fortfor att presidera vid disputationer och handlade även vårderna av Akademins mineralkabinett, som omfattade över 10 000 stuffer. Den stora branden i Åbo 1827 avbröt för alltid *Gadolins* vetenskapliga verksamhet. De sista 25 åren av hans liv förflöt i tillbakadragenhet på Sunila säteri i Virmo, där han avled den 15 augusti 1852, nittiotvå år gammal. En enkel granitstod på Virmo kyrkogård utmärker hans sista viloplats.

Givetvis kom en man av *Gadolins* utmärkta förtjänster att bli delaktig av erkännande redan under sin livstid. Mest hedrande var det kanske att han efter *Gmelins* död år 1804 kallades att efterträda denne som professor i kemi i Göttingen. *Gadolin* förblev dock sitt hemland trogen och avlog anbudet. Vid Universitetets jubelfest år 1840 var *Gadolin* den ende, som promoverades till medicine och kirurgie hedersdoktor, bl.a. som erkänsla för att han utarbetat den kemiska delen i den första upplagan av *Pharmacopoea Fennica* (1819).

Johan Gadolin var två gånger gift. Första gången med *Hedvig Magdalena Tihleman*, med vilken han hade nio barn. Det andra äktenskapet med *Ebba Catharina Palander* var barnlöst. **

Om *Gadolins* privatliv anför *Tigerstedt* ⁴ en del uppgifter, som han erhållit av *Johan Gadolins* son, kaptenlöjtnanten *Nils Anders Gadolin*. Ständigt sysselsatt med sina studier var *Gadolin* nästan främmande för sin familj, som han knappast såg annat än vid måltiderna. Mestadels satt han vid det stora arbetsbordet i sin

* Finska Hushållningssällskapetets Handlingar II (1807), s. 1—74.

** *Gadolins* gamla gård Sunila i Virmo befinner sig fortfarande i släkten Palanders ägo.

studerokammare omgiven av böcker och papper. Rummets väggar var täckta med bokhyllor från golv till tak och familjen betraktade det som något av en helgedom.*

Till det yttre var *Johan Gadolin* av medellängd och ej fetlagd. Han hade en god hälsa förutom tidtals återkommande svindel-
anfall, som besvärat honom sedan ungdomen. För läkare och mediciner hade han inget förtroende och han tillverkade själv de »sura droppar» han använde vid magbesvär. I sina matvanor var han mycket anspråkslös, men försummade ej en liten aptitsup-
honungsbrännvin till middagen. Han var en stark tobaksrökare, men på ålderdomen minskade pipornas antal tills han under de
sista åren nöjde sig med en morgonpipa. Trots att hans närsynt-
het kraftigt tilltog med åren fann han städse sitt största behag
i böckernas värld och in i den sena ålderdomen följde han med
kemins framsteg genom Svenska Vetenskapsakademins Hand-
lingar och Årsberättelser.

Johan Gadolin var verksam under en tid, som utmärktes av
epokgörande omvälvningar i kemins utveckling. Flögistonteo-
rens fall och affinitetsbegreppets klarläggande inföll under den
tidsrymd *Gadolins* vetenskapliga aktivitet nådde sin höjdpunkt.
Sällan, om någonsin, har väl en finländsk forskare på något om-
råde överhuvudtaget stått så i centrum för sin vetenskaps mest
brännande problemställningar som *Johan Gadolin*. Även om
många av hans insatser har blivit förbigångna av dem, som
tecknat kemins historia, så förringar det ej värdet av hans in-
satser, utan är blott ett belägg för att en representant för ett
litet, avlägset beläget land aldrig kan påräkna samma erkän-
nande, som de forskare, vilka lever i händelsernas centrum.
Desto större skäl har vi att åtminstone hos oss hedra minnet av
de andens stormän den finländska kulturen förmått frambringa.

Summary

Johan Gadolin was born in Åbo in 1760. He studied chemistry
under *Torbern Bergman* at Uppsala and obtained his degree in
1781. To complete his education, he travelled for two years
through Europe and met most of the distinguished scientists of
that time. In 1785 he was appointed professor of chemistry at
the university of Åbo, where he served until 1822.

As a teacher, *Gadolin* was the first in the whole Europe to
introduce regular laboratory courses as an integrating part of
chemical education. He also wrote the first Swedish textbook of
chemistry based on antiphlogistic concepts.

* *Gadolins* boksamling finns bevarad som en helhet i Åbo Akademis biblio-
tek. Den omfattar ca 3 600 volymer, egenhändigt katalogiserade av *Johan
Gadolin*.

Gadolin took actively part in the solution of the central pro-
blems of his time, especially the problem of combustion. Educa-
ted in a purely phlogistic thinking, he elaborated a theory of his
own, in which he combined the findings of *Lavoisier* with
phlogistic opinions. Later, he fully accepted the theories of
Lavoisier and performed extensive polemics against the most
eminent representatives of the phlogiston theory.

In the experimental field of chemistry, one of his most im-
portant papers concerns iron analysis. In this he as the first
used volumetric analysis for quantitative determinations. Most
famous is his analysis of a black, heavy mineral from Ytterby
(*gadolinite*), in which he found the first of the rare earths (yt-
trium). In honour of this, *Marignac*, who later found element
64, named it *gadolinium*.

Gadolin's comprehensive and diversified production still in-
cludes many interesting papers, in which he often makes im-
portant conclusions against the common opinions of his time.
These concern, e.g., the specific heat, the different oxidation
states of tin, the acidic nature of silicon dioxide, the adsorption
power of charcoal etc. His largest work, which is of secondary
importance, deals with a mineralogical system based on the
chemical composition of the minerals. A speculative dissertation
on artificial preparation of gems ended his pregnant scientific
contributions.

In the spirit of his time *Gadolin* was also engaged in commercial
enterprises. He was a partner in a distillery of spirits and in a
tobacco-factory. He also owned a large garden, where he had
one of the foremost orchards of Finland and a private laboratory,
which originally was built for the manufacture of artificial
mineral water and pharmaceutical preparations. In addition,
he was the founder of the rural-economy association of Finland.

The last 25 years of his life he spent in retirement at his estate
Sunila in *Virmo*, where he died in 1852, ninetytwo years old.

Litteratur

1. *Dahlström, Svante*, »*Gadolins trädgård eller Surutoin*», *Kulturhistorisk Årsbok*
1934, s. 75—98.
2. *Hjelt, Edvard*, »*Den Kemiska Institutionen vid det Finska Universitetet*
1761—1890», *Commentationes variae in memoriam actorum CCL annorum*
edidit Universitas Helsingforsiensis 1890, s. 1—69.
3. *Hjelt, Edvard* och *Tigerstedt, Robert*, *Johan Gadolin 1760—1910. In memoriam*.
Helsingfors 1910. — Innehåller även ett urval av *Gadolins* publikationer.
4. *Tigerstedt, Robert*, »*Johan Gadolin*. Ett bidrag till de induktiva vetenskaper-
nas historia i Finland», *Bidrag till kännedom om Finlands natur och folk* 26
(1877), s. 91—226.
5. *Tigerstedt, Robert*, »*Kemiens studium vid Åbo universitetet*». *Skrifter utgivna*
av Svenska Litteratursällskapet i Finland, 42 (1899).

Physikalisch-Chemische Gesichtspunkte über die Frischhaltung der Früchte

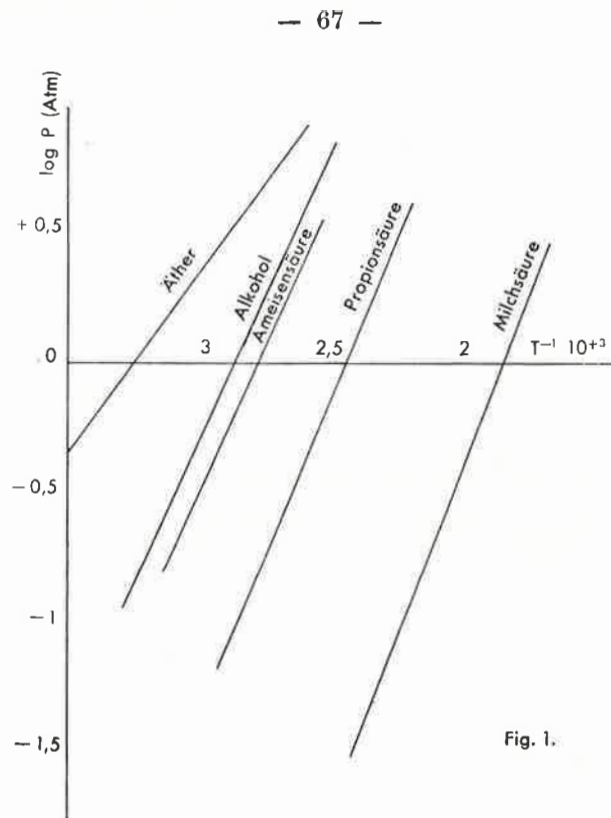
Yrjö Kauko

Yläne, Finnland

Der Transport der Früchte von den heissen Produktions-
gegenden zu den Verbrauchern in den kalten Regionen kann
mehrere Wochen in Anspruch nehmen. Viele Früchte verderben
sich leicht unterwegs — auch wenn sie im Kühlraum trans-
portiert werden. Hadar¹⁾ hat aus der Oberfläche der Früchte
viele Zehntausende — darunter auch gesundheitsschädliche —
Bakterien isoliert. Wenn das Obst lange Strecken transportiert
wird, so muss man es am besten sterilisieren.

Zum Desinfizieren der Oberfläche des Obstes werden ver-
schiedene Mittel angewandt. U. a. setzt man das Obst für einige
Zeit in eine 5 %-ige Lösung von Chlorkalk bzw. Chloramin hin-
ein, oder man leitet Stickstofftrichlorid (2) darüber. In diesen
Fällen entsteht die unterchlorige Säure, die — je nach den
Umständen — entweder chlorierend oder oxydierend wirkt.
Die Behandlung mit Schwefeldioxyd bzw. mit Sulfidlösungen
wird ebenfalls benutzt (2). Die Früchte müssen allerdings ange-
blich nachträglich sorgfältig abgewaschen werden.

Alle diese Mittel sind entweder oxydierend oder reduzierend,
und sie zerstören die Farbe der Früchte. Es werden auch teils
sehr giftige Stoffe wie Alkyl-Acyl-Sulfonate oder Peressigsäure
(CH_3COOOH) für Tomaten und Weintrauben (2) benutzt. Für
die Citrusfrüchte wird auch das Atem — Fras — und Kontakt-
gift Parathion (4) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂ P.S.O $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$) sowie für diese
und Pfirsiche das äusserst giftige Thioharnstoff-(Diphenyl) (4)



(C.S. $(\text{NH}_2)_2$ u.a.m. angewandt. Die Desinfektionsmittel be-
finden sich also im Gebrauch, teils in gasförmiger, teils in flüs-
siger Phase, z.B. als Lösungen, aber auch in fester Phase. Man
hat das Einwickelpapier der Früchte mit der festen Phase des
Giftes, z.B. für die Citrusfrüchte mit Thioharnstoff oder De-
hydratacetsäure (3) imprägniert. Ebenso sind die Antibiotica in
der letzten Zeit als Imprägnierungsstoffe in Anwendung ge-
kommen.

Bei der Behandlung der Früchte mit Kohlendioxyd und
Schwefeldioxyd hat man die Beobachtung nicht umgehen kö-
nnen, dass die Vorgänge der Reifung und diejenigen der Selbst-
zersetzung sich sehr verzögert haben (3). Und Stuphan (5)
patentiert ein Frischhaltungsverfahren für Obst als Vorbehand-
lung zur Gefrier-Konservierung, in dem die Früchte mit dem
flüssigen Äthylalkohol oder -äther behandelt werden. Die empi-
risch gefundenen Behandlungszeiten in Äther und Alkohol weisen
darauf hin, dass die Stoffe auch hier als Dämpfe durch die Schale
diffundieren (7,9). (Fig. 1)

Um dieses zu bestätigen, haben wir (7) mehrere gasdicht-
verschlussbare Glasgefässe mit Kohlendioxyd gefüllt, um den

Einfluss der Luft auszuschliessen, und nun frische Früchte, wie Tomaten, Pfirsiche und Kaki, ebenso wie Alkohol bzw. Äther verschiedene Mengen von 0,005—1 Mol pro 1 kg Obst — ohne die Früchte zu berühren — hineingetan und die Gefässe gasdicht verschlossen. Es liess sich feststellen, dass bei 30°—40°C die Flüssigkeiten schnell verdampften und der Dampf von Obst eingezeichnet wurde. Die treibende Kraft ist der Druckunterschied des Konservierungsmittels als Gas und gelöst.

Die Aktivitäten der verdünnten Lösungen verhalten sich wie die Konzentrationen. In grober Annäherung kann man diese Regel für das ganze Konzentrationsgebiet gelten lassen. Wenn man annehmen darf, dass die Konzentration des Konservierungsmittels ungefähr 0,02 Mol/kg ausmacht, und da die Löslichkeit z.B. von Thioharnstoff bei 17°C ca. 1 Mol/kg... ist, so ist der Dampfdruck (P) des Thioharnstoffes in einer gesättigten Lösung

$$P = P_0 \cdot \frac{0,02}{1} = \frac{2}{100} P_0$$

wenn P_0 den Dampfdruck des gelösten Stoffes in der bekannten, z.B. der gesättigten Lösung, bzw. des Kondensates, bedeutet. Bei der Diffusion des Dampfes ist der Gegendruck der gelösten Moleküle also belanglos, und die Geschwindigkeit des Vorganges ist dem gesättigten Dampfdruck des Stoffes nahezu proportional.

Dieses setzt natürlich voraus, dass der Diffusionsweg nahezu ebenso lang ist. An Hand der beigefügten graphischen Tabelle würde man also sagen, dass die Überführungsgeschwindigkeit der Propionsäure und besonders diejenige von der Milchsäure viel zu langsam ist. Und doch haben wir durch Bestreuen der Früchte mit Kalziumpropionat-Pulver diese in der Kohlensäure aufbewahrt. Dieses lässt sich durch die grössere Stärke der Kohlensäure im Vergleich zu der Propionsäure und durch den kurzen Diffusionsweg verständlich machen.

Da die Aktivität der verdünnten Lösungen sehr klein ist, so kann man die aufgelösten Konservierungsmittel unmöglich durch Spülen mit Wasser entfernen. So hat man vergebens versucht, die Frucht durch Auslagen von dem giftigen Selen zu befreien (4).

Die Diffusionsgeschwindigkeit in der gasförmigen und flüssigen Phase kennt man einigermassen, aber die Diffusion durch die Schale dürfte noch nicht untersucht worden sein. Aber das endgültige Gleichgewicht zwischen dem Konservierungsmittel und der Obstflüssigkeit ist von der Schale vollkommen unabhängig. Wenn genug an Konservierungsmittel da ist, so wird die Obstflüssigkeit damit gesättigt. Wenn die Menge des Konservierungsmittels dazu ungenügend ist, so wird es zwischen

den 3 Phasen verteilt, und zwar so dass das chemische Potential des Konservierungsmittels in jeder Phase gleich ist.

Nach den Angaben der Literatur (2,3) ist der Bedarf an Konservierungsmitteln bei den verschiedenen Früchten und der Verbrauch bei den verschiedenen Konservierungsmitteln verschieden. Es stehen uns empirisch ermittelte Werte über die nötigen Konservierungsmittelmengen für die Früchte zur Verfügung. Wir haben diese in Mole umgerechnet und festgestellt, dass die Werte der Grössenordnung 10^{-2} Mole/kg sind (7). Wenn man berücksichtigt, dass die empirischen Werte unsicher und dass die Dissoziations-Konstanten der Konservierungsmittel unberücksichtigt geblieben sind, so darf man vielleicht als grobe Annäherung die obige Zahl (10^{-2} Mol/kg) gelten lassen.

Die Entkeimungsgeschwindigkeit ebenso wie die Zersetzungsgeschwindigkeit der Früchte (2,3) sollen die Temperaturkoeffizienten 2,5—3 haben. Dieses weist auf die chemische Reaktion hin.

In derselben Literatur wird angeführt, dass die Entkeimungsgeschwindigkeit der Keime durch die Hitze ebenso wie durch die Konservierungsmittel den Lauf der mono-molekularen Reaktion hat. Es muss allerdings vorausgesetzt werden, dass die Konzentration des Konservierungsmittels praktisch konstant bleiben muss.

Andererseits wird auch angenommen, dass die Inaktivierung der Keime durch die Absorption der an den Konservierungsmittel erfolgt. Der Lauf der Entkeimungskurve würde bei der chemischen Reaktion und Absorption gleich sein, aber die Temperaturkoeffizienten würden sich sehr viel unterscheiden. Auch in diesem Falle scheinen wir mit der chemischen Reaktion zu thun haben. — In allen Fällen werden die Keime teils oder vollständig inaktiviert und ein Teil des Konservierungsmittels wird verbraucht. Es entstehen aber gleichzeitig neue Keime mit einer bestimmten Geschwindigkeit $v_1 = k_1 \cdot f$ und die Entkeimungsgeschwindigkeit muss wenigstens ebenso gross sein wie die Keimbildungsgeschwindigkeit $v_1 = v_2 = k_2 \cdot f \cdot c$ d.h. die Konzentration des Konservierungsmittels muss einen bestimmten Mindestwert oder den so zu sagen Schwellenwert, bei dem die Keimbildungs- und Entkeimungsgeschwindigkeit gleich gross sind, haben.

Die Bezeichnungen haben folgende Bedeutungen:

- f ist die Konzentration der Keime,
- k_1 die RG — Konstante der mono-molekularen Keimbildungsreaktion,
- v_1 die Geschwindigkeit der Keimbildung,
- c die Konzentration des Konservierungsmittels
- k_2 die RG — Konstante der bimolekularen Entkeimungsreaktion
- v_2 die Entkeimungsgeschwindigkeit

Wenn der Schwellen-Konzentration des Entkeimungsmittels konstant, z.B. C_0 ist, so ist auch $\frac{k_1}{k_2}$ konstant. Es ist kaum

anders möglich als dass die k_1 — und k_2 — Werte für diese Stoffe gleich sind. Es würde sich vielleicht lohnen, dieses Problem experimentell genauer zu studieren.

Gemäss der Literatur (3) werden sich die RG--Konstanten der Keimbildungs- und Entkeimungsreaktionen pro 10° — Temperaturerhöhung etwa verdreifachen. Doch hat man die Beobachtung gemacht, dass die kleinste nötige Menge des Entkeimungsmittels bei tieferer Temperatur kleiner wird.

Die hier angeführte Literatur über die Konservierung bezieht sich auf Fruchtsäfte und, — most, oft ohne Luftausschluss. Bei uns handelt es sich um Früchte, die frisch vom Baum gepflückt und sofort unter Luftausschluss entkeimt worden sind. Der Bedarf an Konzentrationsmittel bei den ganzen Früchten dürfte klein sein, wie auch unsere Versuche zeigen (7).

Wir haben nämlich unter der Anwendung von 0,02 Mol/kg Äthylalkohol oder anderen ungefährlichen Konservierungsmitteln bei $30-40^\circ\text{C}$ die Kakifrüchte 7 Tage und die Pflirsiche 3 Wochen lang in der Kohlensäure aufbewahrt (7). Die Früchte waren reif, teils weich geworden, aber das Aussehen, das Aroma und der Geschmack waren unverändert geblieben. Die ursprünglich eventuell angefaulten Stellen der Früchte waren steril geworden (7).

Es ist bedenklich, dass man zur Zeit die Früchte für den Transport mit scharfen Giften, Insektiziden, behandelt. Es werden allerdings von einem Menschen nur kleine Mengen aufgenommen, aber man ist doch der Ansicht, dass dieses mit der Zeit lebensgefährlich wird. Und das ist nicht nötig, da man nach Nehring-Krause (2) die Früchte genügend lange bei ca. 0°C und in der Kohlensäure lagern kann. Und unsere Versuche (7) zeigen, dass man nötigenfalls ganz harmlose Stoffe wie Alkohol neben der Kohlensäure wirkungsvoll heranziehen kann.

Es fehlen zur Zeit leider in der Literatur Angaben über den Dampfdruck, die Verdampfungswärme, Löslichkeit, Entropie und vor allen Dingen Giftigkeit der Konservierungsmittel. Auch die Keimungs- und Entkeimungsgeschwindigkeiten sind spärlich studiert. Es ist nicht ausgeschlossen dass man gerade auf diesem Wege eine Methode zur Ermittlung der Mengen der angewendeten Konservierungsmittel entwickeln könnte.

Als Zusammenfassung führen wir folgendes aus:

1. In Wasser lösliche Konservierungsmittel, die von der Frucht örtlich getrennt sind, destillieren in Dampfform in die Frucht hinein.

2. Die Oberfläche der Früchte wird dabei z.B. mit Alkohol sterilisiert.

3. Kleine Mengen des Konservierungsmittels — etwa 0,02 Mol/kg — inaktivieren die Fermente und halten die Frucht frisch, über 3 Wochen bei $30-40^\circ\text{C}$ oder wenigstens $5\frac{1}{2}$ Wochen bei 20°C .

4. Als Arbeitshypothese kann man annehmen, dass die Keimbildung und die Entkeimung nebeneinander laufen. Wenn diese Geschwindigkeiten gleich sind, so ist die angewendete Konservierungsmittelmenge die kleinste nötige Menge.

5. Wir haben mit 100-%iger Kohlensäure gearbeitet, wobei der Sauerstoff verdrängt worden ist und die konservierenden Eigenschaften der Kohlensäure zur Geltung gekommen sind.

6. Auch haben wir dringend darauf aufmerksam gemacht, dass die Anwendung der Insektiziden als Konservierungsmittel für die Menschen lebensgefährlich sein kann.

7. Um die Anwendungsmöglichkeiten eines Konservierungsmittels bei der Frischhaltung der Früchte beurteilen zu können, muss man den Dampfdruck und die Wasserlöslichkeit bei verschiedenen Temperaturen und die Giftigkeit des Stoffes kennen.

Die physikalische Chemie der Frischhaltung der Früchte ist wichtig, aber sehr wenig studiert.

Literatur

1. Hoder, F.: Bakteriologie und Hygiene des täglichen Lebens, Jena 1937.
2. Nehring-Krause: Konserventechnisches Taschenbuch der Obst- und Gemüseverwertungsindustrie, 1958.
3. Hirsch, P.: Chemische Konservierung von Lebensmitteln, 1956.
4. Herber-Ohlig: Lebensgefährliche Lebensmittel, 1955.
5. Schuphan: D.R.P. 746 674.
6. Langes Handbook of Chemistry, 1946, Hodgman, C. D.: Handbook of Chemistry and Physics, 1950.
7. Kauko, Y.: Über die Frischhaltung der Früchte, Die Naturwiss., 208, 1959.
8. Nicolaisen-Salpin, L.: Kühlkalender für die Lagerung von Gemüse und Obst, Verlag Dr. Serger & Hempel, Braunschweig.
9. Leppänen, Oili: Maaseudun Tulevaisuus, 4/8 1960, Helsingfors, Finnland.
10. Quinn-Jones, Carbon Dioxide.
11. Böhi, ref. n. Nehring-Krause l.c.

Oxidation Reactions

Especially in Iodimetry and Iodometry

R. von Konow

Tekniska läroverket i Helsingfors

Iodimetry and iodometry belong to the most common and (rightly used) very safe and rapid methods. Sulphite mills and all bleaching departments use these methods to analyze and control their solutions. The initial chemicals and their reaction products are generally known and explained in all textbooks of quantitative inorganic analysis (1). Because no reaction mechanism in detail has hitherto been published, the present writer suggests the following explanations, which are based upon the ionic radii commonly used and the oxidation theory explained in TAPPI 1952 and Paper and Timber 1953 (2).

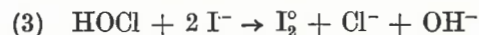
It is known that thiosulfate is oxidized to tetrathionate by iodine:



However, this reaction presupposes enough acid in the liquid, and absence of strong oxidizing agents, such as hypochlorite, bromine, permanganate, dichromate or ceric salts, which oxidize thiosulphate more or less to sulphate:



To overcome this insecurity the reaction is carried out in two phases. The strong oxidizing agents are reduced with potassium iodide, that is iodine ions:



after which iodine as a milder agent carries out the oxidation only to tetrathionate, and this quantitatively.

If we combine the knowledge of atom and ion radii with the known structures of sulphur compounds and apply the oxidation theory mentioned above, we ascertain plausible reaction mechanisms:

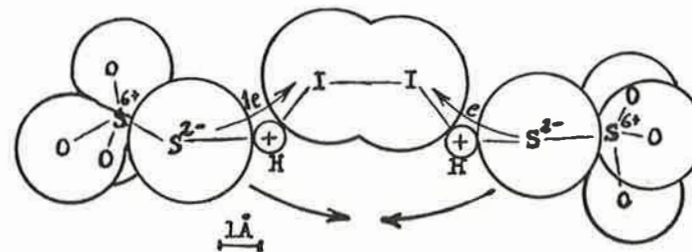
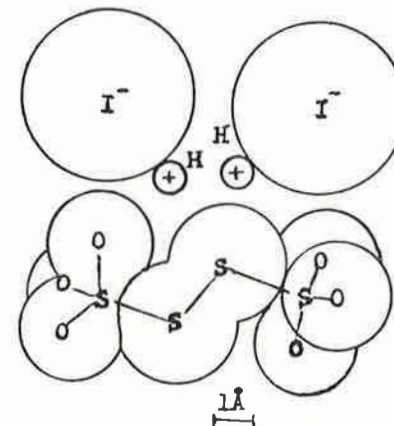


Fig. 1. Iodine molecule combines through hydrogen bonds with two thiosulphate ions. The electrons pass over to the iodine simultaneously with the covalent bond formation between the two thiosulphate molecules.



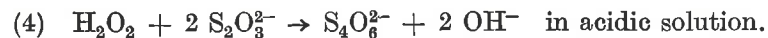
Iodine ions I^- together with the protons leave the intermediate compound, and tetrathionate is formed.

Fig. 1. Demonstrates two molecules of thiosulphuric acid $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. These are combined through hydrogen bonds with the iodine molecule I_2 . We understand the reaction to occur in this manner. that at first only one thiosulphate molecule combines with iodine. This compound is thereafter associated with one other thiosulphate molecule, and now the electric forces are strong enough to cause electron transfer from the sulphur atoms to iodine. It is then evident that the thiosulphate molecules must be drawn together before tetrathionate can be formed, and, that the hydrogen bonds are the intermediate reaction necessary

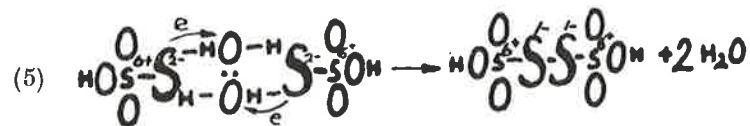
in this phenomenon. Hence, the acidic condition of the titration liquid, because an alkaline solution does not contain protons sufficiently movable for hydrogen bonds (3).

It is also more useful to titrate the thiosulphate in the solution containing iodine than inversely, because thiosulphuric acid is unstable and forms sulphur dioxide and sulphur.

The oxidation of thiosulphate with hydrogen peroxide occurs in the same manner. According to *Abel* (4) we have the reaction:

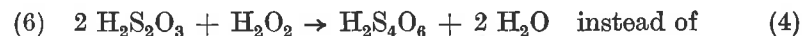


However, according to later opinion, it is more plausible to assume thiosulphuric acid, or the ion HS_2O_3^- , but not the ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ in acidic solution:



Thiosulphat Hydrogen Thiosulphat Tetrathionate
 peroxide

The polar hydrogen peroxide molecule forms hydrogen bonds with thiosulphuric acid. The oxidation occurs with electron transfer over these hydrogen bridges to the oxygens. The covalent bond is broken, and two water molecules are formed. These leave the complex drawing the sulphur atoms together, which combine covalent. We have consequently:

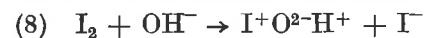


The reaction occurs quite differently in *alkaline solution*. Because there are not enough free protons, no hydrogen bonds are formed between the two thiosulphate molecules, and these are not drawn together to tetrathionate. Four hydrogen peroxide molecules combine therefore with the one thiosulphate ion to an intermediate complex. The electron transfer occurs only from the ("great") sulphur S^{2-} and this becomes a small ion s^{6+} . All four hydrogen peroxide molecules receive electrons and are partly transformed into water:



Thiosulphate Sulphate ions
 with hydrogen peroxide

The present author suggests the following explanation for the reaction of *iodine and thiosulphate in alkaline solution*:



The hypiodite ions are polar, and their positive ends associate with the thiosulphate ions; and all surround the negative sulphur.

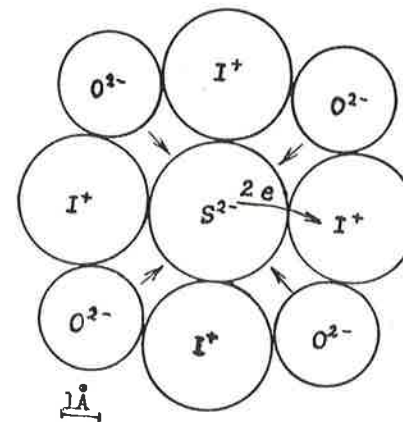


Fig. 5. The sulphur S^{2-} in thiosulphate is surrounded by four hypiodite (IO^-) ions (In reality three-dimensional).

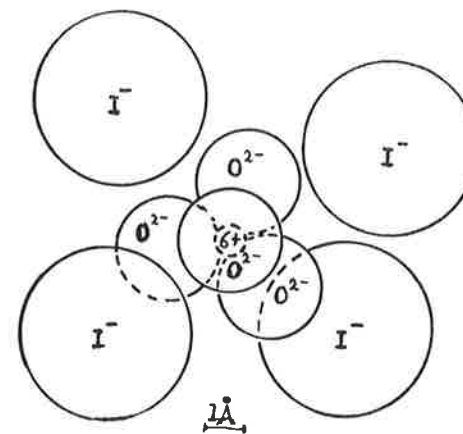
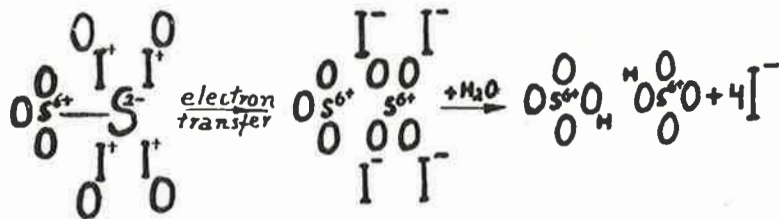


Fig. 6. Oxidized thiosulphate in alkaline solution. After receiving electrons: $\text{I}^+ + 2\text{e}^- = \text{I}^-$ the iodine ions leave the complex and SO_3^{2-} is formed.

Because iodine has a greater electron attraction than sulphur, eight electrons transfer from sulphur to the four iodine atoms, which are changed into their natural stable ion form, S^{6+} and I^- , according to Fig. 5 and 6 and the equation:



(10)

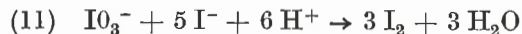
Intermediate complex I. Intermediate complex II.

In the same moment the sulphur diminishes. Its radius changes from 1.84 Å to only about 0.3 Å. The radius of the iodine ions simultaneously increases from about 1.6 Å to 2.4 Å. The high positive charged sulphur, S^{6+} , is no longer neutralized by the four iodine ions, and therefore attracts the surrounding oxygen ions. These have a greater electric charge and hence pass by the iodine ions to the sulphur. After one water molecule from the liquid has separated the two S^{6+} ions, the oxidation reaction is ended.

However, it is more natural to assume the electron transfer occurring in a successive reaction between the sulphur in centre and only one iodine, I^+ , after which the reduced I^- changes place with one oxygen ion. Then the following iodine takes two electrons, and so on . . . The whole reaction should thus occur in a spiral manner from one iodine to the following. — Because this kinetic form is not so easily explained visually, the present writer hopes that the static form, explained above, can act as a guide for the understanding of the kinetic reaction.

This explanation corresponds with the fact that a weak alkaline iodine solution (for instance in sodium carbonate) gives only a partial oxidation to sulphate and a partial oxidation to tetrathionate. Consequently, the sulphate formation requires a strong alkaline solution. This indicates the probability of hypoiodite as a reaction component, and a complex between this compound and thiosulphate as an intermediate substance.

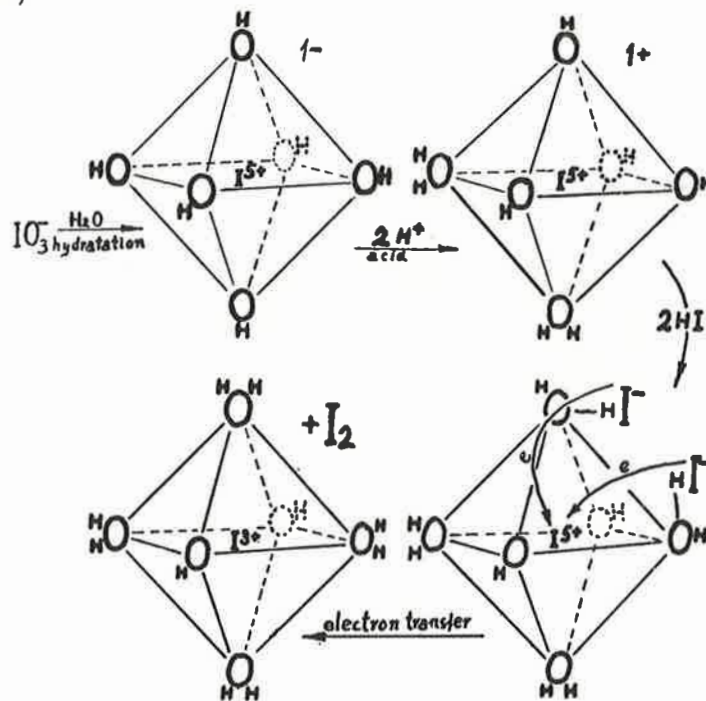
The important *iodometric* method for the determination of the acid content of solutions can be explained in a similar manner. In ordinary textbooks we see the reaction:



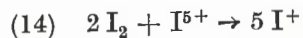
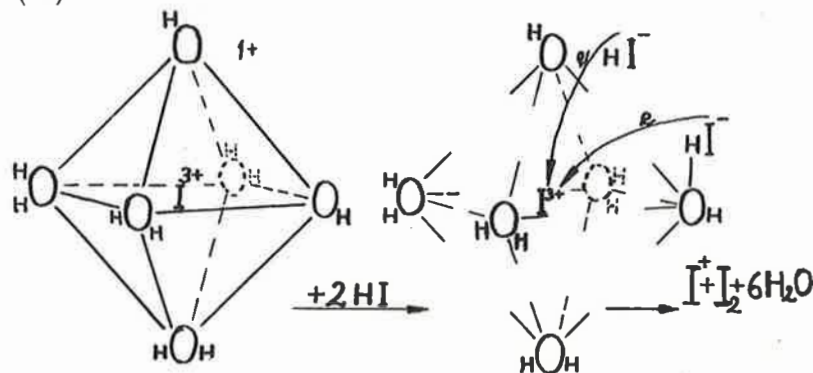
It is to be noted that in strong hydrochloric solution ICl with

free iodine as an intermediate state is formed (1). These experimental facts make it possible to assume that the reaction components change in the following way:

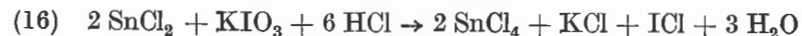
(12)



(13)

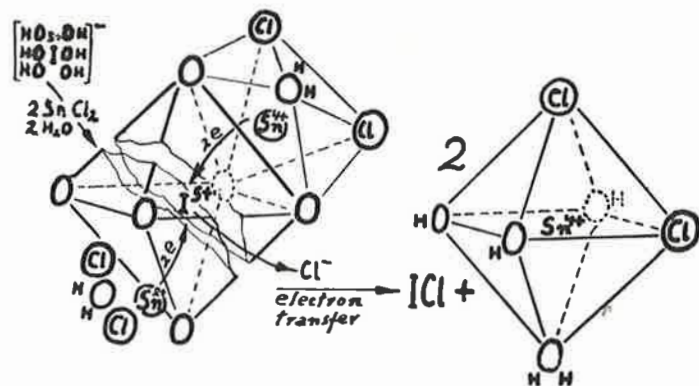


There are many other important reactions in which potassium iodate is used as titrant. For instance:

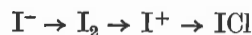


This reaction may be explained as follows:

(17)



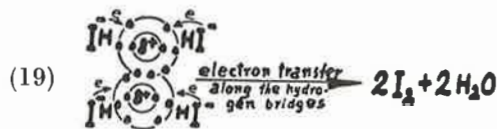
According to reactions (11, 14 and 15) above we have



An important source of error in titrations is the *air oxidation* of an acidic iodine solution:



It is also evident that hydrogen bonds are specific in this reaction, because it is extremely slow in neutral medium, and the velocity increases with increasing hydrogen-ion concentration. Therefore the present writer assumes that the oxygen molecule will be surrounded by HI in the following way:



The necessity of acidic condition signifies that hydrogen bonds are the active media, which promote the electron transfer, that is to say, the oxidation reactions. Many other redox-systems can be explained in a similar way.

Literature

1. "Volymetric Analysis" by I. M. Kolthoff, R. Belcher, V. A. Strenger, and G. Matsuyama, Vol. III 462 (Interscience Publ. 1957).
2. v. Konow, R., TAPPI 1952 April 64A; Paper and Timber no 7, 1953.
3. v. Konow, R., Tekniska Föreningen i Finland förh. No 10, 1953.
4. Abel, E., Z. Elektrochem. 1912, 705, *ibid.* 1913, 480.

Summary

The mechanisms of the reactions of Iodometry and Iodimetry are discussed on the basis of the oxidation theory published in TAPPI 1952 April 64 A, and the importance of the hydrogen bonds: "das Papier" 11 No 15, 360 (1957), Paper and Timber No 9, 139 (1948), and Ann. 599 II, 101 (1956). It is evident that hydrogen bonds direct the reactions in acidic solution, and that the lack of these bonds in alkaline solution causes different atom combinations. The reactions are illustrated by 11 figures. (Reprints: R. v. Konow, Helsingfors, Finland).

**List of the Scientific Papers Published in the Years 1951—1960
in Wood Chemistry* and Allied Subjects at the Institute of
Chemistry, University of Helsinki/Helsingfors**

Terje Enkvist and J. Johan Lindberg

Composition and Properties of Cellulose Spent Liquors:

- Hougborg, B. and Enkvist, T.: Studier rörande de oorganiska svavelföreningarna i sulfatcellulosa-avlutar. Paper and Timber, Finland 36 (1954) 381.
- Enkvist, T. and Ekman, K. H.: Sulfatlignin, pyrokatekol och andra fenoler som katalysatorer vid oxidation av hydrosulfidjoner. Finska Kemistsamf. Medd. 64 (1955) 47.
- Enkvist, T.: Some Attempts to Prepare Anion Exchangers from Lignin. Sv. Papperstidn. 61 (1958) 811.
- Lindberg, J. J. and Nordström, C.-G.: Catalytic Oxidation of Hydrosulphide Ions by Phenols. Paper and Timber, Finland 41 (1959) 43.
- Enkvist, T. and Turunen, K.: Some Simple Fractionations of Concentrated Calcium Base Sulphite Spent Liquors. Paper and Timber, Finland 42 (1960) 193.

Structure of Lignin:

- Enkvist, T.: Träkemi vid fyra kongresser i Nordamerika. Paper and Timber, Finland B 33 (1951) 355.
Våhan ligniiniokeskusteluista syyskuun neljässä kemian kongressissa. Suomen Kemistilehti A 25 (1952) 7.
Träkemi vid världskongressen i Stockholm. Paper and Timber, Finland B 35 (1953) 356.
- Ekman, K. H. and Enkvist, T.: Some Determinations of Weak and Strong Acidic Groups in Various Lignin Preparations and Pulps. Paper and Timber, Finland 37 (1955) 369.
- Lindberg, J. J.: Infrarödspektroskopiska undersökningar av tioligniner. Finska Kemistsamf. Medd. 64 (1955) 23.
- Enkvist, T., Alm, B. and Holm, B.: Some Experiments concerning the Acidic Groups of Lignins. Paper and Timber, Finland 38 (1956) 1.
- Enkvist, T.: Ligninforskningen i detta nu. Paper and Timber, Finland 38 (1956) 376.
- Lindberg, J. J. and Ekman, K. H.: On the Acidic Groups of Lignins. Suomen Kemistilehti B 29 (1956) 20.
- Enkvist, T.: Den senaste utvecklingen av forskningen rörande ligninets struktur. Teknillisen Kemian Aikakauslehti 14 (1957) 490.
- Ekman, K. H.: Spectroscopic and Other Studies of Carboxyl Groups in Lignin. Finska Kemistsamf. Medd. 66 (1957) 115.
The Nature of the Strongly Acidic Groups in Soda Lignin from Spruce Wood, Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys. Math. XXIII. 1. (1958).

* Excluding terpene chemistry.

Mechanism of Sulphate Pulping:

- Enkvist, T.: Sulfaattiselluloosakeiton kemiasta. Suomen Kemistilehti A 25 (1952) 77.
The Reactions of the Sulphur Compounds during Sulphate Pulping. XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry (1953) 263.
Problems concerning the Sulphur at Sulphate Pulping. TAPPI 37 (1954) 350.
- Enkvist, T. and Hougborg, B.: Analysis and Reactions of a Purified Sulfate Lignin. Paper and Timber, Finland 37 (1955) 201.
- Enkvist, T., Holm, B., Kourula, A. and Martelin, J. E.: Experiments concerning the Role of Redox Potential and Hemicellulose during Sulfate Cellulose Digestion. Paper and Timber, Finland 39 (1957) 297.
- Enkvist, T.: Determinations of the Consumption of Alkali and Sulfur at Various Stages of Sulfate, Soda and Alkaline and Neutral Sulfite Digestions of Spruce Wood. Sv. Papperstidn. 60 (1957) 616.
- Hästbacka, K.: Natriumhydroxid- och natriumsulfidkok på vanillylalkohol som modellförsök för sulfatcellulosakoket. X Nordiska Kemistmötet i Stockholm 1959. Sammanfattning av sektionföredrag p. 45.
- Ashorn, Th.: Some Characteristic Degradation Products of Lignin Origin Indicating the Role of Sulfur in Sulfate Pulping. Finska Kemistsamf. Medd. 69 (1960) 1.

Degradation Experiments with Cellulose Spent Liquors and Lignins:

- Enkvist, T., Solin, E. and Maunula, U.: Studies on Pine Wood Decayed by Brown Rot. Paper and Timber, Finland B 36 (1954).
- Enkvist, T.: Något om ligninforskningens möjligheter. Finska Kemistsamf. Medd. 64 (1955) 28.
- Enkvist, T. and Backlund, C.: Några biokemiska försök med avlutar. Paper and Timber, Finland 37 (1955) 53.
- Halmekoski, J. and Enkvist, T.: Some Comparative Pressure Hydrogenations of Sulfate Lignins. Suomen Kemistilehti B 29 (1956) 53.
- Enkvist, T. and Gripenberg, J.: Nya arbetsmetoder vid inhemsk träkemisk forskning. Soc. Sci. Fennica, Year-book 35 B nr. 3.
- Turunen, J. and Enkvist, T.: Experiments concerning Demethylation and Degradation of Sulfate Lignin with Lime and Superheated Steam. Suomen Kemistilehti B 31 (1958) 29.
- Enkvist, T.: Kan man få fram nya kemikalier ur cellulosa-avlutar? Sv. Kemisk Tidskr. 72 (1960) 93.
Orgaanis-kemiallisiä tuotteita selluloosateollisuuden jäteluoksista. Teknillisen Kemian Aikakauslehti 17 (1960) 127.

Separation and Analysis Methods for Degradation Products and Lignin Models.

- Andersen, L.: A Spectrophotometric Method for Determination of Sulphate and Organic Sulphur on the Micro- and Ultramicroscale. Acta Chem. Scand. 7 (1953) 689.
- Lindberg, J. J., Hästbacka, K. and Enkvist, T.: Försök med papperskromatografi och jonofores av fenoliska nedbrytningsprodukter av ligniner. Finska Kemistsamf. Medd. 62 (1953) 25.
- Lindberg, J. J.: Paper Partition Chromatography of Ether Soluble Degradation Products of Various Thiolignins. XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry. (1953) 264.
- Lindberg, J. J. and Enkvist, T.: Papierchromatographie phenolischer Abbauprodukte von Thioligninen. Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys. Math. XVII. 4. (1953).
- Lindberg, J. J.: On Sulphur-Containing Catechol Derivatives Found in Degradation Products of Thiolignins. Suomen Kemistilehti B 31 (1958) 35.

- Enkvist, T. and Halmekoski, J.: Some Observations concerning the Adsorption Affinities of Dihydroxybenzenes and Pyrogallol on Strong Anion Exchangers in Hydrogen Sulphite Form. *Suomen Kemistilehti B 32* (1959) 173.
- Halmekoski, J.: A Study of the Chelate Forming Reactions between Some Phenolic Compounds and Anions Formed by Mo^{VI}, W^{VI}, V^V, Sn^{VI} and Bi^{III}. *Annales Acad. Scient. Fennicae A II* 96 (1959).
- The Separation of Acetopyrocatechol from Catechol and Some 4-Substituted Catechol- or Guaiacol-Type Phenols Using Chelation Reactions. *Suomen Kemistilehti B 32* (1959) 170.
- Quantitative Spectrophotometric Determination of Catechol, Hydroquinone and Resorcinol in Aqueous Solutions. *Suomen Kemistilehti B 32* (1959) 274.
- The Separation of Propioguaiacone from Its Lower Homologues and Some Related Catechol-Type Phenols Using Oxy Anions as Chelating and Buffering Agents. *Suomen Kemistilehti B 33* (1960) 74.

Hydrogen Bond Formation and Solubility of Lignins and Model Compounds:

- Lindberg, J. J. and Enkvist, T.: The Ultraviolet Spectrum and Chelation of Ortho-vanillic Acid and Dehydrodivanillin. *Suomen Kemistilehti B 28* (1955) 23.
- Lindberg, J. J.: Studies on the Physico-chemical Properties of Thioglignins and Related Compounds I. Hydrogen Bond Formation of Spruce Thioglignins and Some Monomeric Guaiacyl Derivatives in Dioxane-Carbon Tetrachloride Mixtures. *Paper and Timber, Finland 37* (1955) 206.
- On the Hydrogen Bond Formation of Some Model Compounds Related to Lignin. *Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys. Math. XX. 1.* (1957).
- Studien über die Beziehung zwischen der Verteilung in Äther und Wasser und den Ultrarotspektren einiger Guajacyl- und Syringylverbindungen. *Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys. Math. XXI, 7.* (1958).
- Über einige Versuche zur Charakterisierung von Wasserstoffbrücken der Lignine. *Finska Kemistsamf. Medd. 68* (1959) 5.
- Juslén, C. and Lindberg, J. J.: Über die Dissoziationskonstanten einiger di- und trisubstituierter Phenole der Guajakolreihe. *Finska Kemistsamf. Medd. 68* (1959) 53.
- Lindberg, J. J. and Kenttämää, J.: Infra-red Spectra of Some Compounds Related to Guaiacol and Their Deuterated Derivatives in the 900–1 500 cm⁻¹ Region. *Suomen Kemistilehti B 32* (1959) 193.
- Ekman, K. H. and Lindberg, J. J.: On the Origin of the Infra-red Bands in the 1 720 cm⁻¹ Region in Lignins. *Paper and Timber, Finland 42* (1960) 21.
- Lindberg, J. J.: Solubility and Hydrogen Bond Formation of Lignins. *Paper and Timber, Finland 42* (1960) 193.
- Chemical Reactivity and Infra-red Hydroxyl Stretching Frequency of Some Methoxy Phenols Related to Lignin. *Finska Kemistsamf. Medd. 68* (1960).
- Dipole Moments of Guaiacol Derivatives. *Acta Chem. Scand. 14* (1960) 379.

Different Compounds:

Sulphur-containing Lignin Models:

- Juslén, C. and Enkvist, T.: Synthesis and Reactions of Cinnamyl Phenyl Sulphide. *Acta Chem. Scand. 12* (1958) 287.
- Synthesis of Some Model Compounds for Thioglignin. *Acta Chem. Scand. 12* (1958) 511.

Nitrated Phenols:

- Andersen, L.: Nitration of Phenols substituted with kolhaltiga grupper. *Finska Kemistsamf. Medd. 65* (1956) 17.
- Nitration of Phenols Substituted with Carbon-containing Groups. *Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys. Math. XIX. 1.* (1956).
- A Comparison of the Electronic Spectra of Some Nitro and Carbonyl Phenols. *Suomen Kemistilehti B 29* (1956) 94.

Nitration of Phenols Substituted with Carbon-containing Groups II. *Finska Kemistsamf. Medd. 66* (1957) 1.

Methylcyclopentenolone:

- Enkvist, T. and Merikallio, M.: En kristalliserad enol erhållen vid kok på granved med natronlut vid 100°. VIII Nordiska kemistmötet i Oslo 1953.
- Enkvist, T., Alfredsson, B., Merikallio, M., Pääkkönen, P. and Järvelä, O.: Formation of Methylcyclopentenolone by Digestion of Spruce Wood or Galactose with Sodium Hydroxide Solutions at 100°C. *Acta Chem. Scand. 8* (1954) 51.
- Gummerus, G. and Enkvist, T.: Über isomere Dithiosemicarbazone von Methylcyclopentenolonen. *Acta. Chem. Scand. 10* (1956) 459.

Dimethyl Sulphoxide:

- Kenttämää, J. and Lindberg, J. J.: Volumes and Heats of Mixing of Dimethyl Sulphoxide-Water Solutions. *Suomen Kemistilehti B 33* (1960) 32.
- The Thermodynamic Excess Functions of the System Dimethyl-Sulphoxide Water. *Suomen Kemistilehti B 33* (1960) 98.
- Lindberg, J. J. and Kenttämää, J.: Some Considerations concerning the Structure of Dimethyl Sulphoxide-Water Mixtures in the Light of Thermodynamic and Dielectric Behaviour. *Suomen Kemistilehti B 33* (1960) 104.
- Kenttämää, J.: Solubility and Solvate Formation by Some Alkali Salts in Dimethyl Sulphoxide. *Suomen Kemistilehti B 33* (1960) 179.
- Kenttämää, J., Lindberg, J. J. and Nissema, A.: Vapour Pressures and Activities in the Dimethyl Sulphoxide-Benzene System. *Suomen Kemistilehti B 33* (1960) 189.

Instruments and Apparates:

- Enkvist, T. and Lindberg, J. J.: Laboratorieapparatur för extraktion av vedspån med flyktiga lösningsmedel. *Paper and Timber, Finland 34* (1952) 464.
- Lindberg, J. J.: Dielectric Constants of Acetone-Dioxan and Acetone-Tetrahydrofuran Mixtures. *Suomen Kemistilehti B 32* (1959) 12.

Processing of Ethanol:

- Enkvist, T.: Studies of Dehydrohalogenation Catalysts for the Manufacture of Vinylchloride from 1,2-Dichloroethane. *Finska Kemistsamf. Medd. 67* (1958) 45.

Upptryckning av skolundervisningen i kemi

Terje Enkvist

Vid Finska Kemistsamfundets möte den 23 april 1953 avgav fil.mag. T. E. Brehmer ett diskussionsreferat om »Kemin i skolorna» och den därpå följande livliga diskussionen ledde till att samfundet ungefär en månad senare till skolstyrelsen inlämnade ett skriftligt förslag till — relativt begränsade — förbättringar av den tämligen svaga undervisningen i kemi i våra skolor (Finska Kemistsamfundets Meddelanden 63 (1954) 62). Några resultat av denna aktion ha icke förports.

Svagheten hos skolundervisningen i kemi uppleves emellertid särskilt av lärarna i ämnet och trots att dessa med enstaka undantag icke studerat kemi som huvudämne tog Matemaattisten aineiden opettajain liitto för ca halftannat år sedan ett berömvärdt initiativ att få reformer till stånd i saken. För detta ändamål tillsattes i början av år 1959 en kommitté, där det nämnda lärarförbundet representerades av fil.dr, överläraren Urpo Kuuskoski, lektor B. L.

Stara och lektor Inmar Okkola, Suomalaisten Kemistien Seura av lektor Eero Laaksovirta, Kemistförbundet i Finland av dr Aarne Ellilä och Finska Kemistsamfundet av undert., som valdes till kommitténs ordförande, medan lektor Okkola fungerade som sekreterare. Kemiska Centralförbundet understödde kommittén bl.a. genom att ombesörja och bekosta dupliceringen av dess betänkande.

Kommittén höll åtskilliga möten under över ett år, hörde som sakkunniga bl.a. prorektor Erkki Kivinen och professorerna Jorma Erkama, Martti Saksela och Paavo Roine. Kommitténs slutliga betänkande omfattar 30 sidor. Det innehåller bl.a. följande avsnitt: Den kemiska industrins betydelse för samhället, den kemiska skolundervisningens nuvarande tillstånd i hemlandet och grannländerna, de kemiska studiernas betydelse i landets högskolor, detaljerade förslag till förnyande av skolkursen i kemi i mellanskolan och på gymnasiet olika linjer, förslag om kemins och realprovet och om förnyande av bestämmelserna angående lärarnas kompetens. Vidare ingår avsnitt angående behov av teknisk hjälppersonal, undervisningsmaterial och nödiga lokaliteter. Som bilagor ingår bl.a. uppgifter om skolundervisningen i kemi i Sverige och Sovjetunionen och detaljerade förslag till nya kursfördringar i kemi hos oss. Av betänkandet gjordes följande sammanfattning:

«Kemin är för närvarande jämte fysiken den vetenskap som går hastigast framåt och mänsklighetens och särskilt vårt folks materiella utveckling är i framtiden alltmer beroende av kemins. De vid atomenergins utveckling förekommande problemen äro till minst hälften kemiska. Landets främsta exportindustri, träförädlingsindustrin, är till sin viktigaste del kemisk och dess utveckling kommer i framtiden sannolikt alltmer att gå i kemins tecken. Principerna för kemins effektiva forskningsmetoder kunna redan nu inspirera utvecklingen på andra områden och ha därför ett betydande värde för allmänbildningen.

På allt flere vetenskapliga och ekonomiska områden fordras det kännedom om kemins grunder. Enligt statistiska uppgifter genomgår i vårt land omkring 60 % av alla de i högskolorna inskrivna studenterna under sina studier en kortare eller längre kurs i kemi. Många stater tävla nuförtiden i fråga om utbildning av teknisk personal och ha i sina undervisningsanstalter effektiviserat utbildningen i kemi och andra matematisk-naturvetenskapliga ämnen.

I vårt lands lärdomsskolor har kemins dock hittills spelat endast en obetydlig roll. Antalet undervisningstimmar i kemi är i Finland på matematiska linjen, där det är störst, en eller två veckotimmar mindre än på den längst specialiserade språklinjen i Sverige och blott en tredjedel av vad det är på reallinjen i Sverige. De nu gällande kursfördringarna i kemi härröra från år 1941. Sedan detta år har mänsklighetens kemiska vetande ungefär fördubblats och t.o.m. många av kemins grundbegrepp ändrat karaktär.

Kemins svaga ställning i våra skolor ha också till följd, att undervisningen i ämnet till stor del skötes av lärare, som vid sina studier haft något annat ämne än kemi som huvudämne. I kemi undervisas dessutom hos oss två olika perioder med åtskilliga år emellan. Den fåtaliga skara elever, som ännu med tanke på sin framtid ägnar sig åt matematiska ämnen, väljer i studentexamen provet i matematik och de andra har i realprovet att välja mellan ett stort antal frågor ur många lätta kurser, vilket gör att ytterst få besvarar frågorna i kemi. Därtill lider anordningarna för elevernas övningsarbeten i kemi av åtskilliga praktiska brister. Kemin har hos oss som ämne i skolan blivit illa efter jämfört med motsvarande utveckling i andra kulturländer.

I avsikt att bidra till förbättring av skolundervisningen i kemi tillsatte våra kemistorganisationer Suomalaisten Kemistien Seura, Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura och Kemistförbundet i Finland tillsammans med Matemaattisten aineiden opettajien liitto i början av år 1959 en kommitté, som fått stöd även av Kemiska Centralförbundet. Denna kommitté föreslår nu bl.a. följande:

I 3-dje klassen införes en ny grundkurs i kemiska och fysikaliska praktiska arbeten omfattande 2 veckotimmar. Dessutom föreslås ytterligare ett tillskott på en veckotimme för kemiundervisningen i mellanskolan, närmast i och för utvidgad undervisning i den nuförtiden så viktiga organiska kemins. För gymnasiet matematiska linje föreslås betydligt utvidgade kurser i kemi på basen av utlåtanden av sakkunniga på olika områden. Undervisningen särskilt i fysikalisk kemi, i kemisk elektronteori, jordbrukskemi, mineralogi och organisk kemi borde avsevärt utökas. Helt nya moment i undervisningen vore den organiska kemins tekniska tillämpningar samt biokemin och kärnkemin. För undervisningen i kemi borde reserveras 2 veckotimmar på varje klass i gymnasiet.

För språklinjens elever föreslås en allmänbildande kurs i fysik och kemi på 2 veckotimmar i samtliga klasser i gymnasiet. Skilda vitsord skulle ges i fysik och kemi.

Beträffande studentexamen föreslås, att realprovet på matematiska linjen skulle göras naturvetenskapligt och obligatoriskt för alla. Därtill skulle höra tre ämnesgrupper, nämligen fysik (9 frågor), kemi (6 frågor) och biologi (6 frågor). Frågorna borde formuleras så, att de gynna också sådana elever, som förvärvat färdighet i att utföra kemiska försök.

Det utökade timantalet i fysik och kemi skulle göra det möjligt att grunda lektorat enbart för fysik och kemi, så att dessa lektorer kunde specialisera sig på nämnda ämnen och avlägga endast approbatur i matematik. Åtminstone i dubbellyceorna kunde man tänka sig lektorat enbart i kemi, när totalantalet veckotimmar i detta ämne vore ca 40.

Också i ett enkellyceum kunde grundas åtminstone ett äldre lektorat i fysik och kemi.

För att göra experimentalundervisningen effektivare föreslås att det enligt föredöme från Storbritannien och Sovjetunionen skulle avlönas laboranter i kemi i skolorna till hjälp åt kemilärarna. Dessa laboranter skulle ha minst två års utbildning grundad på mellanskolekurser.

Man kan naturligtvis fråga sig vad de föreslagna reformerna komme att kosta. När totalantalet undervisningstimmar förbleve oförändrat, skulle det ökade timantalet i kemi icke öka skolornas utgifter i och för sig. Liknande och t.o.m. större timantal ha kunnat ordnas för de matematiska ämnena i våra grannländer och även i många av vårt lands privatskolor. De nödiga lokaliteterna kunde fås till stånd i största delen av skolorna med jämförelsevis små omställningar. De föreslagna reformerna kunde därför med god vilja genomföras utan stora kostnader. Den största utgiftsposten bleve sannolikt avlöningen för laboranterna, men att anställa dem skulle vara till nytta även utanför skolverket ute i samhället.

Det mest betydelsefulla av förslagen är enligt min mening att redan en måttlig ökning av timantalet gör det möjligt att få lärare, som specialiserat sig på kemiundervisningen och är verkligt intresserade för detta ämne.

Betänkandet överlämnades av kommittén in corpore till undervisningsminister Hosia den 28 mars, varjämte en kopia tillställdes skolstyrelsen. Ministern diskuterade förslagen tämligen ingående och kommittén fick den uppfattningen att han ställde sig sympatiskt till förslagen eller i varje fall var av den uppfattningen att kemiundervisningen i skolorna behöver väsentlig uppryckning. Samma dag anordnade kommittén också ett informationstillfälle för huvudstadspressens representanter under värdskap av Kemiska Centralförbundet, vars direktör, tekn.dr J. Larinkari deltog i informationen. Följande dag innehöllo Helsingforstidningarna utförliga redogörelser med i allt väsentligt positiva kommentarer.

Det ligger i sakens natur, att motstånd på sina håll kommer att resas mot genomförande av kommitténs program, som i stort sett innebär uppryckning av kemiundervisningen till ungefär samma nivå som i Sverige. En stor del av detta motstånd följer så att säga tröghetslagen med argument att alla ämnens

företrädare önskar utvidgad undervisning, och alla dessa anspråk kan inte tillgodoses, i synnerhet som vi hos oss måste i skolan lära flere språk än i Sverige. Ett sådant resonemang förbiser den utveckling som skett i naturvetenskaperna och tekniken på sista tiden och som på allvar givit och i framtiden än mera ger kemin en särställning som grund för studierna och utvecklingen på flertalet andra områden.

Det är också värt att beakta, att kemin i skolan enligt vad kemilärare gärna intyga, rätt lärd är ett för eleverna trevligt ämne, med tillfälle till självverksamhet och eftertanke och därför egnad att ge nödig omväxling och komplettering till det ofta ensidigt abstrakta och hårda inpluggandet av andra läroämnen.

Finska Kemistsamfundets verksamhet

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte den 11 april 1960 i Tekniska Föreningens lokal. Förhandlingarna leddes av viceordföranden dr. Gustafsson med undertecknad Enari vid protokollet. Närvarande 46 medlemmar.

§ 1. Till nya medlemmar i Samfundet invaldes:

Fil.mag. *Bengt Ahlström* på förslag av mag. *Finnilä* och dr. *Enari*.

Fil.mag. *Fred Björkstén* på förslag av prof. *Enkvist* och dr. *Enari*.

§ 2. Ordföranden meddelade att The Chemical Society ordnar ett symposium »Physical, Chemical and Biological Methods in the Study of High Molecular Weight Carbohydrates» i Edinburgh den 12–14 juli 1960.

§ 3. Ordföranden hälsade kvällens svenska föredragshållare välkommen varefter prof. *Samuelsen* höll ett föredrag om »Jonbytare som hjälpmedel vid analys och forskning». I anledning av föredraget yttrade sig prof. *Enkvist* och föredragshållaren.

§ 4. Prof. *Enkvist* redogjorde för ett kommittéförslag för förbättrande av skolundervisningen i kemi. I anledning av redogörelsen yttrade sig herrar *Gustafsson*, *von Konow* och *Enkvist*.

§ 5. Efter mötet följde sarnkväm.

Charley Gustafsson

T.-M. Enari

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte måndagen den 23 maj 1960 kl. 17.00 i Tekniska Högskolans Byggnadstekniska avdelnings föreläsningssal i Otnäs. Förhandlingarna leddes av ordföranden professor *Sundgrén* med undertecknad Enari vid protokollet. Närvarande 30 medlemmar.

§ 1. Sekreteraren meddelade att i anledning av att 200 år den 5 juni förlutit sedan Johan Gadolins födelse anordnar Turun Kemistikerho ett möte i Åbo varvid bl.a. en minnestavla avtäckes. Samfundets medlemmar har inbjudits till detta tillfälle. Ett jubileumsfrimärke kommer också att utges den 4 juni.

§ 2. Sekreteraren meddelade att Föreningen för Vattenhygien ordnar sitt vårmöte i Helsingfors den 27–29 maj. Samfundets medlemmar har inbjudits till mötet.

§ 3. Professor *Enkvist* meddelade att Samfundets styrelse den 16 maj, på hundraårsdagen av *Ossian Aschans* födelse, nedlagt en minneskrans på hans grav.

§ 4. Professor *Enkvist* höll ett föredrag kallat: *Ossian Aschan 1860–1960*.

§ 5. Professor *Sundgrén* berättade om sin resa till Ryssland där han besökt torvkraftverk och maskinfabriker som tillverkar kraftverk.

§ 6. Efter mötet följde Samkväm på Tekniska Föreningen varvid professor *Enkvist* berättade om *Ossian Aschan* som människa.

Albert Sundgrén

T.-M. Enari

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte måndagen den 10 oktober 1960 i Tekniska Föreningens lokal i Helsingfors.

Förhandlingarna leddes av ordförande prof. *Sundgrén* med fil.mag. *Alfthan* vid protokollet. Närvarande 30 medlemmar.

§ 1. Vid mötet invaldes enhälligt följande nya medlemmar, vilkas inval förordats av styrelsen: fil.kand. *Carl Gustaf Spåre*, fil.kand. *Fransisca Sundholm* (f. *Diehl*) och dipl.ing. *Göran Sundholm*.

§ 2. Sekreteraren meddelade, att dipl.ing. *Frey Sundman* blivit medlem av Kemiska Sällskapet i Åbo och därför automatiskt erhållit medlemskap i Finska Kemistsamfundet.

§ 3. Sekreteraren meddelade om följande kongresser och möten:

XVIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, 6–12 augusti 1961 i Montreal, Kanada.

XXIst International Conference of Pure and Applied Chemistry, 2–5 augusti 1961 i Montreal, Kanada.

Hauptjahrestagung, Chemische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik, 23–26 november 1960 i Leipzig.

Sekreteraren meddelade, att dr. Enari står till tjänst med närmare upplysningar om dessa möten.

§ 4. Fil.mag. *Kaj Hästbacka* höll ett föredrag benämnt: »Reaktionskinetiken vid sulfatkok på lignin-modellen vanillylalkohol». Med anledning av detsamma yttrade sig dr. *Bredenberg* o. prof. *Enkvist*. Ordförande tackade föredragshållaren för föredraget.

§ 5. Fil.dr. *Lars Andersén* höll ett föredrag om »Diklordicyankinon — en kernisk kameleont» och med anledning härav yttrade sig prof. *Enkvist* och dr. *Gustafsson*. Ordförande tackade föredragshållaren.

§ 6. Prof. *Terje Enkvist* redogjorde för »Organiska kemins dagar i Stockholm, Nordiska Kemistrådets möte i Åbo, Planerat Ligninsymposium i Helsingfors». Ordförande tackade prof. *Enkvist* för redogörelsen.

§ 7. Dipl.Chem. *Th. Ashorn* avgav ett meddelande: »Über die Bildung des Acetoguanjakons und Propioguanjakons bei Hydrosulfatkoehung von Holz (Neue Versuche)». Med anledning härav yttrade sig prof. *Enkvist*. Ordförande tackade dipl.chem. *Ashorn*.

§ 8. Efter mötet följde supé.

A. Sundgrén

M. Alfthan

Notiser—Uutisia

Symposium för ligninkemi i Helsingfors 5—7 juni 1961

Centralrådet för Finlands kemister anordnar i samverkan med svenska ligninforskare ett symposium för ligninkemi i Helsingfors den 5—7 juni 1961. symposiet kan för saken intresserade medlemmar av kemistsamfundet i de nordiska länderna deltaga. Alla deltagare kan, om de så önskar, anmäla meddelanden och yttra sig i diskussionerna.

Professor K. Kratzl från Wien har lovat medverka som av Centralrådet till Finland inbjuden föredragshållare. Vid symposiet kommer tyska och engelska att användas i stor utsträckning.

Programmet bleve preliminärt följande, med reservation för senare ändringar: *Söndag 4 juni* Ankomsttag med improviserat program, närmast för de utländska deltagarna.

Måndag 5 juni Besök på Centrallaboratorium och Universitetets kemiska institut. Presentation av där pågående ligninarbeten i form av korta meddelanden. De från Finland vore enligt preliminärt förslag följande:

J. J. Lindberg: IR-spektroskopi av lignin och ligninmodeller (berör bl.a. H-bryggor). — *K. Hästbacka*: Kinetik vid sulfatkok på vanillylalkohol. — *J. Turunen*: Demetylering av lignin och ligninmodeller genom tryckupphettning med sulfider och merkaptider. — *Th. Ashorn*: Über den Abbau des Lignins unter den Bedingungen der Hydrogensulfidkochen. — *H. Oksanen*: Kromatografering av fenoler och fenolkarbonsyror ut tallbark. *T. Enkvist et. al.*: Tryckupphettning av avlutar. Kromatografering av fenoler och syror ur avlutar. — *K. Forss* (Centrallaboratorium): Jonbytarkromatografering av lignosulfonsyror. — *Veronica Sundman*: Försök rörande ligninets biologiska nedbrytning. Diskussioner efter de olika meddelandena.

Kl. 19.30 Prof. *Kratzl*: Einige Reaktionen der Ligninseitenkette.

Tisdag 6 juni. Föredrag och meddelanden av de utländska deltagarna. Bl.a. talar prof. *E. Adler* från Göteborg. Gemensam supé.

Onsdag 7 juni. Exkursion till någon cellulosaindustri (närmast för de utländska deltagarna).

Deltagarna i symposiet bestrider själva kostnaderna för resor och vistelse i Helsingfors.

För symposiet intresserade ombedes anmäla deltagande och meddelanden preliminärt, utan förbindelse, till dr *J. Larinkari*, Kemiska Centralförbundet, Postbox 58, Helsingfors, eller till prof. *Terje Enkvist*, Runebergsg. 30 A, Helsingfors, tel. 62 50 04 (lab.) l. 44 17 76 (hem.). Till dem som anmält sig sändes närmare upplysningar i början av 1961.

Terje Enkvist
r

International Symposium on Inorganic Polymers

A Symposium on Inorganic Polymers, sponsored by The Chemical Society, will be held at the University of Nottingham from July 18–21st, 1961. The Symposium will consist of Main Lectures and Contributed Papers.

The number of contributed papers has had to be limited and persons wishing to present a paper should submit the title and a summary of about 250 words not later than January 1st, 1961, to the Secretary, International Symposium on Inorganic Polymers, Department of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham, England. Each speaker will be allowed 15 minutes to present his paper, and there will be time available for discussion.

A programme of interest to ladies accompanying participants will be arranged.

The full programme and forms of application to attend the Symposium will be available in March, 1961, from the General Secretary, The Chemical Society, Burlington House, London, W. 1. Those who have already asked for particulars need not apply again.

Literatur

Till samfundets bibliotek har anlänt: *Collectanea Pharmaceutica Suecia*, 16, 1959.

Prenumerera på

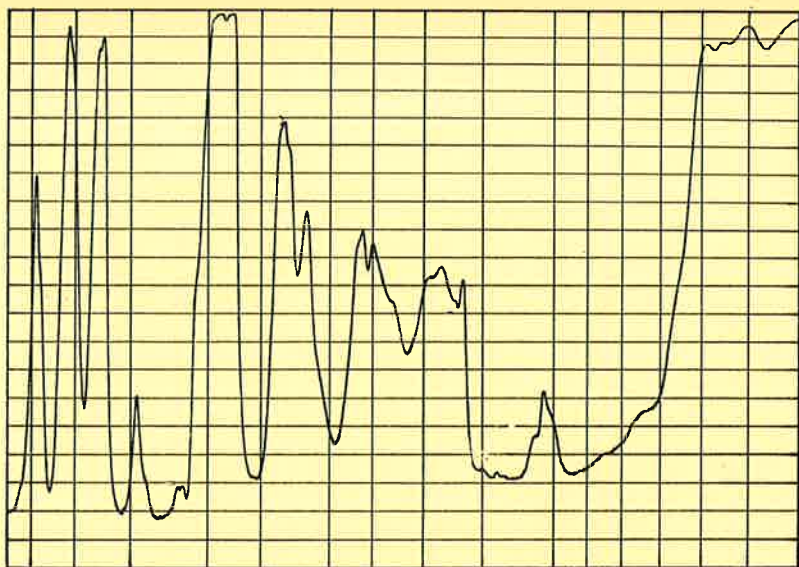
Acta Chemica Scandinavica

Medlemmar av Finska Kemistsamfundet erhåller tidskriften portofritt till ett pris av Fmk 2.140:— per volym (10 häften, ca 2300 sidor) motsvarande ca 70 % rabatt på det normala priset. Rekvisition sker för samfundets medlemmar genom sekreteraren, fil.mag. B. C. Fogelberg, S. Hesperigatan 4, Helsingfors.

För icke medlemmar sker rekvisition genom A/S Ejnar Munksgaard, Nörregade 6, Köpenhamn.

Priset är i detta fall \$ 22:—

Äldre årgångar kan fortfarande erhållas.



SPEKTROFOTOMETER DB

BECKMAN

INSTRUMENTS



En nyskrivande
eller manuellt användbar
spektrofotometer, modell DB.
Mätområde 220-770 millimikron.

Vi står till tjänst med närmare upplysningar.



Control ab

Helsingfors - Eriksgratan 24 - tel. växel 13505