

FINSKA SUOMEN
KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN
MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

REDAKTÖR — TOIMITTAJA

Tor-Magnus Enari

INNEHÅLL — SISÄLTÖ

Anders Ringbom: 75 år analytisk kemi	85
Terje Enkvist, Johannes Turunen and Kerttu Turunen: Some Alkaline Pressure Heatings with fermented Sodium Sulphite Liquors from the Stora Process	94
Terje Enkvist, Erik Manelius and Brita Yrjas: Some Pressure Heatings of Kraft Black Liquor with Alkaline Reagents.	102
Finska Kemistsamfundets verksamhet	111
Notiser — Utisla	112
Innehåll 1967 Sisältö	114

Vet Ni att Medica

Medica
1911

- sysselsätter 13 effektiva kemister
- 1967 erhöill tio patent på sina kemiska uppfinningar
- utför synteser på 9 steg i produktionsskala

MEDICAS SENASTE SYNTESER:

FUROSEMID

(4-klor-N-furfuryl-5-sulfamoylantranilsyra) ett effektivt diuretikum

Preparatnamn:

FURIX

GLYCOPYRROLAT

[1,1-dimetyl-3-(cyclopentylfenylglycoloyloxi) pyrrolidiniumbromid]
ett effektivt antikolinergikum

Preparatnamn:

GASTRODYN

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDE

SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA

76 årg.

1967 N:o 4

76 vuosik.

Utgiven av — Julkalsija

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura
Postbox 10476 Postilokero
Helsingfors — Helsinki

Styrelse — Hallitus

NILS-ERIK SARIS — TOR-MAGNUS ENARI — TERJE ENKVIST — KAJ FORSS — JARL
JOHAN LINDBERG — KARIN SANDELIN — JACOBUS SUNDMAN — VERONICA SUNDMAN

Sekreterare — Sihteeri

ÖRN WAHLROOS, Universitetets Näringskemiska inst. — Yliopiston Ravintokemian laitos
tel 75 70 11, 46 46 81 puh. Vik — Viikki

Kassör — Rahastonhoitaja

GÖRAN SUNDHOLM, Tekniska Högskolans Kemiska avd. — Teknillisen Korkeakoulun Kemian os.
Otnäs — Otaniemi tel. 46 01 44/771 puh.

Arkivarie — Arkistonhoitaja

ANNA GRÖNVIK, S. Hesperiaq. 4 E. Hesperiank. tel. 46 04 11, 44 73 99 puh.

Redaktör — Toimittaja

TOR-MAGNUS ENARI, Morsviksvägen 1 Maamonlahdentie tel. 64 75 46, 67 48 24 puh.
Drumsö — Lauttasaari

75 år analytisk kemi*

Anders Ringbom

Jag har lovat att i kväll tala om den analytiska kemins under de av Samfundet upplevda 75 åren. Och jag skall försöka göra det, också om min kontakt med den analytisk-kemiska vetenskapen omfattar en betydligt kortare tidsrymd.

Jag känner mig emellertid något villrådig när det gäller att skildra den analytiska kemins utveckling. Den har nämligen varit så våldsam och omfattande, att ett föredrag med ambitioner på fullständighet ohjälpligt skulle leda till ett s.k. »nothing

* Föredrag hållet vid Finska Kemistsamfundets 75-års jubileum den 3 oktober 1966.

about everything»-föredrag. Jag föredrar därför att något mera detaljerat behandla vissa speciella drag i utvecklingen, som kan erbjuda intresse, samt att anställa diverse betraktelser över dagens metoder och de perspektiv på framtiden som de frammanar.

Det påstås ibland att någon analytisk kemi som *vetenskap* inte alls existerade för 75 år sedan. Eller, för att använda den moderna — tämligen förvirrande — terminologin: För 75 år sedan fanns det ingen analytisk kemi, bara kemisk analys; det fanns inga analytiska kemister bara kemiska analytiker. Man brukar nämligen göra skillnad mellan analytiker, som laborerar slaviskt enligt empiriska analysrecept, och analytiska kemister, som har Vetenskapen med stort V som ledstjärna.

Den semantiska logiken och det berättigade i de här distinktionerna kan ifrågasättas, men jag skall inte här diskutera den frågan. Det finns emellertid knappast skäl till att undervärdera forna tiders analytiker; många analysrecept, allmänt använda ännu i dag, utarbetades i början av 1800-talet av den tidens allra främsta vetenskapsmän.

Gäller det att åskådliggöra den analytiska kemins utveckling, så kan man faktiskt säga att en vändpunkt inträffade ungefär vid tidpunkten för Finska Kemistsamfundets födelse. Det var nämligen år 1894 — alltså för 72 år sedan — som Wilhelm Ostwalds klassiska bok »Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie» utkom.

Jag erinrar mig att min lärare vid en laboratorientamen på 20-talet stack Ostwalds bok i min hand och bad mig läsa den. Jag gjorde det men måste erkänna att jag blev föga imponerad. Jag tyckte boken mest innehöll ganska triviala truismer, som man lärt sig långt tidigare, matematiken inskränkte sig till Ostwalds utspädningslag och några fördelningslikheter, boken var en systematisering av banala, välkända fakta. Först senare insåg jag, att mycket av den kunskap som inpräntats i mig förrän jag läste boken hade funnit sin väg till läroböckerna just tack vare Ostwalds verk. Den 30-åriga boken hade främst historisk betydelse, den fick inte uppfattas som en vanlig lärobok.

Det heter ofta, att de mest betydelsefulla framstegen inom den analytiska kemien har inspirerats av företrädare för andra grenar av kemien. Den banala förklaringen är dock, att den analytiska kemien vid universiteten tidigare inte uppfattades som en särskild disciplin, kemisk analys hörde främst till undervisningen i oorganisk och organisk analys. I Europa fanns det ytterst få lärostolar i analytisk kemi förrän på 1930-talet. Men sedan har en påtaglig utveckling skett, som bäst illustreras med Sverige som exempel. De två första laboratorerna i analytisk kemi grundades i slutet av 40-talet. Sedan blev det en

paus, men på 60-talet har en stark utveckling hunnit ske, och för närvarande torde i Sverige finnas 7 professorer i analytisk kemi. I övriga Norden inklusive Finland är den analytiska kemins ställning emellertid sämre.

Grannvetenskaperna har emellertid mycket tidigare haft ett stort behov av nya eller förfinade analysmetoder, och de har därför själva fått sköta den analytisk-kemiska vetenskapen. Och så kommer det sig att de flesta betydelsefulla äldre analytisk-kemiska monografier har skrivits av företrädare för andra kemigrenar: Ostwald var väl närmast oorganiker, Sörensen, som 1909 införde pH-begreppet, var biokemist, Niels Bjerrum, som utredde titreringsteorin, var fysikalisk kemist, Michaelis, som skrev en betydelsefull bok om redoxpotentialer, var biokemist. Kanske den förste bland den analytiska kemins pionjärer, som räknar sig själv som 100 % analytisk kemist, var I. M. Kolthoff. Han var holländare, men togs på ett tidigt stadium omhand av Amerika, och han har genom en lång rad av banbrytande läroböcker höjt den analytiska kemins nivå. Den första boken kom ut 1923, den sista, en helomarbetad nyupplaga, håller han som bäst på att slutföra. »Några av mina böcker är bra, andra är inte särskilt bra» hörde jag honom en gång förklara med den karakteristiska uppriktighet som brukar charmera — eller chockera — hans omgivning. Jag kan i varje fall säga, att hans böcker »Die Massanalyse», »Potentiometric Titrations» och »Polarography» genom sitt vetenskapliga grepp på ämnet i hög grad väckt mitt intresse för den analytiska kemien. 20-talets kemiska analyser var i allmänhet inte särskilt stimulerande sysselsättning för en student, de innebar mest en ganska dyster tillvaro framför ett filtrum. För utvecklingen sedan dess har Kolthoffs insats varit betydande. Och han har insett hemligheten med en god analysföreskrift: att varje detalj skall motiveras på ett tillfredsställande sätt.

Kolthoff har genom flera vackra undersökningar klargjort de problem som uppträder vid utfällningar, men hans huvudsats berör nog de elektrokemiska analysmetoderna. Och i det sammanhanget kan man konstatera något, som gäller ganska allmänt i den analytiska kemien: Att först när det skrivits en monografi i ämnet, då blir metoderna uppskattade efter förtjänst. För övrigt kan man också konstatera, att det är sällan nya analysmetoder genast vinner tillbörlig uppskattning. Och metoder, som på ett tidigt stadium föreslagits — ofta i en fullt användbar form — har mången gång efter ett eller flere decennier upptäckts på nytt. Jag kunde i förbigående ge några exempel.

De potentiometriska titrermetoderna blev mera kända på 1920-talet, då Erich Müller gav ut sin monografi »Die elektrometrische Massanalyse», och när jag i början av 30-talet i mitt doktorsarbete försökte utveckla dessa metoder, då trodde jag

mig syssla med ett ganska modernt område. Likväl finns potentiometriska metoder beskrivna redan under det föregående seklet, det första förslaget torde bära årtalet 1893, det andra 1897. Och jag råkade nyligen i en äldre årgång av Finska Kemist-samfundets meddelanden läsa följande utdrag ur protokollet för Samfundets möte den 15 april 1898: »Filosofiekandidat Gustaf Mattsson meddelade om en metod att på elektrisk väg bestämma slutpunkten vid kloridtitrering med silverniträt och sålunda göra bruket av indikator (kaliumkromat) överflödigt. Metoden är angiven av Dr. Salomon i Göttingen och grundar sig därpå att vid ledandet av en svag elektrisk ström genom lösningen under det titreringen pågår slutpunkten kännetecknas genom ett stort utslag på en i ledningen insatt galvanometer. Man kan också inkoppla en ringklocka och få denna att ljuda i det ögonblick den sista klorsilvermolekylen bildats».

Det är med andra ord fråga om en potentiometrisk titrering med slutpunktsindicerings enligt den s.k. »dead stop» metoden, som år 1927 återupptäcktes av Foulk och Bawden. Och vår mångfrestare Guss Mattsson var tydligen med — eller före — sin tid, då han pekade på möjligheterna för automatisk titrering redan för nästan 70 år sedan.

De polarografiska metodernas utveckling företer liknande drag, metoderna blev allmänt bekanta först när en firma sända ut ett vackert prospekt presenterande »Ein Automat zur selbsttätigen chemischen Analyse».

Också de fotoelektriska metoderna behövde anmärkningsvärt lång tid förrän de blev allmänt accepterade. I början av 1920-talet publicerade v. Halban och medarbetare i Tyskland en serie vackra arbeten, i vilka lösningars ljusabsorption mättes med fotoceller, enstaka försök i den riktningen kan man för övrigt finna redan under seklets första år. Men mera medvetna om dessa metoders möjligheter blev kemisterna egentligen först när de billiga och enkla fotoelementen (spärrskiktcellerna) vann insteg på marknaden. Det var emellertid svårt att övertyga analytikerna om att några fotometriska metoder kunde användas för annat än bestämningar av mycket låga koncentrationer, då en anspråkslös relativ noggrannhet var tillräcklig. Numera börjar man emellertid skönja utvecklingens gång: Analysmetoder, som vilar på användningen av fotoelektriska instrument, är inte bara lika noggranna som konventionella gravimetriska och titrimetriska metoder, de erbjuder bättre förutsättningar för verklig precisionsanalys.

Också de kromatografiska metoderna har »upptäckts» flere gånger, det är svårt att ge äran åt en eller få kemister. Redan för 100 år sedan fanns förslag till separering grundade på den kromatografiska principen, och ryssen Tswett gjorde ingående undersökningar i detta sekels början. Han skrev t.o.m. en mono-

grafi över metoderna, men trots detta fick de sin egentliga betydelse först på 30-talet.

En viktig utvecklingslinje i den analytiska kemin har varit den mot mikrometoder. I början av detta sekel var Österrike — främst genom Emich och Pregl — centrum för mikroanalystekniken. Från hela världen för kemister till sommarkurser i Graz för att lära sig operera med kvantiteter, som företrädesvis rörde sig i trakten av milligram och tiondedels milligram. Mycket av denna analysteknik används fortfarande i otaliga laboratorier. Men i våra dagar har begreppen mikroanalys och ultramikroanalys förändrats. På sätt och vis kan man säga, att vad som var mikroanalys i seklets början är makroanalys i dag. Mikroanalytikern opererar inte med milligram utan med mikrogram, och bortom mikrogrammen finns ännu en hel värld av submikrokvantiteter. I vissa specialfall är faktiskt analys av några miljoner atomer eller molekyler möjlig.

Att man kan operera med så små kvantiteter beror på att under de senaste decennierna nya analystekniker införts. Till de känsligaste räknar man de radioaktiva mätmetoderna och de masspektrometriska metoderna, och en analytisk kemist måste nog erkänna, att det är fysikerna som vi får tacka för dem. Fysikerna brukar för övrigt göra gällande att allt som man kan förstå i kemin är fysik. Vi vet t.ex. att man i en Geiger-Müller-mätare verkligen kan följa med de enskilda atomernas beteende. Detta betydde ett mycket långt steg mot ökad känslighet. Men de radioaktiva mätmetoderna blev på allvar betydelsefulla först när fysiken utvecklats så långt att man kunde producera ett flertal lämpliga isotoper med tillhjälp av atomreaktorer och acceleratorer. I det sammanhanget möter vi också de s.k. aktiveringsmetoderna (bestrålningmetoderna), som särskilt vunnit geokemisters och medicinska kemisters bevägenhet. Här utsätts ett analysprov för bestrålning med neutroner eller laddade partiklar. Inaktiva atomer blir härvid radioaktiva, och deras aktivitet kan mätas. Ofta fordras för analys bestrålning av också ett jämförelseprov samt diverse separeringsoperationer efter bestrålningen. Dock må tilläggas, att man under senaste tid haft tydliga framgångar i försöken att förenkla den antydda proceduren, främst genom att ta ut strålar av bestämd energi.

Ett exempel på en aktiveringsanalys må anföras. En arsenikdos, som tillförs en organism, fördelas enligt vissa lagbundenheter, och en särskilt stark anrikning lär ske i människans hår. Och det göra gällande, att en giftig dos arsenik kan påvisas genom aktivering av ett enda hårstrå från en förgiftad person. En ovanligt elegant analysmetod.

Aktiveringsmetoderna är sålunda liksom de masspektrometriska metoderna mycket känsliga. I litteraturen heter det att procenthalter ned till 10^{-10} % och mängder till 10^{-12} gram kan

bestämmas, i specialfall t.o.m. ännu mindre. Men nämnda metoder fordrar mycket dyrbar apparatur, varför intresset för dem vid fattigare institut kan bli ganska platoniskt. Ett visst samarbete mellan olika laboratorier är dock möjligt, t.ex. en atomreaktor brukar ju vara tillgänglig för flera laboratorier. Jag läste nyligen en uppgift om att med atomreaktorn i Otnäs under senaste år utfördes omkring 2000 aktiveringanalyser. Det gällde härvid främst spåranalyser av oljeprodukter, mineralprodukter och medicinska analyser.

Jag har i det föregående försökt visa hur fysikaliska och fysikalisk-kemiska metoder har omdanat den kemiska analysen. Man kunde nu ställa frågan: Vilka analysmetoder är i dag mest lovande, och vad kan man vänta sig av utvecklingen under den närmaste framtiden?

För den organiska kemins vidkommande ter sig situationen ganska klar. De gaskromatografiska metoderna jämte automatiska halvmikroförbränningsanalyser har redan sin allmänt erkända position. Dessa metoder kombinerade med infrarött- och masspektrografi samt kärnmagnetresonansmetoder ger våra dagars organiker ganska fantastiska möjligheter att separera, identifiera och bestämma olika substanser.

För den oorganiska kemins vidkommande är situationen mindre klar. Det förefaller som om utvecklingen skulle gå längs flere linjer utan att någon av dem skulle dominera absolut taget. Man kan här skilja mellan å ena sidan långt avancerade instrumentella metoder och å andra sidan »klassiska» metoder — för att nu använda en ofta brukad eller missbrukad term med något dunkel betydelse. Kanske mera vanligt är i våra dagar att skilja mellan »torra» och »våta» metoder, men inte heller den åtskillnaden är riktigt klar. Som torra betecknas metoder som möjliggör analys av fasta substanser utan att dessa behöver överföras i löst form. Lämpliga atom- eller molekylegenskaper undersöks — vanligen under användning av en invecklad och dyrbar apparatur. Kemiska reaktioner utnyttjas inte — det är så att säga fråga om »kemisk analys utan kemi». Våta metoder innebär analys av lösningar, och i många sammanhang betraktas de som gammalmodiga, som »klassiska», som relikter från en gången tid.

Emellertid bör man beakta, att våta metoder i våra dagar är något helt annat än de gravimetriska och titrimetriska metoder som dominerade vid seklets början — eller för 75 år sedan. Också de har ju utvecklats. Ytterst användbara nya reagenser har tillkommit. Låt mig påminna om Schwarzenbachs pionjärbete ifråga om komplexbildande reagenser samt om alla under de senaste decennierna tillkomna färgreagenserna. Dessa upptäckter har i utomordentligt hög grad utvidgat — för att inte säga revolutionerat — titreringarna och de fotometriska metoderna.

Instrumenteringsteknikens utveckling har här spelat en viktig roll. Potentiometriska, polarografiska, absorptiometriska och även olika flamfotometriska — inklusive atomabsorptionsfotometriska — metoder är ju våta. För övrigt fordrar ju torra metoder, såsom aktiveringsmetoder och röntgenfluorescensanalyser, ofta förberedande eller efterföljande våta separeringsprocesser. Det sagda innebär, att man bör jämföra moderna torra metoder inte med gammalmodiga våta metoder från anno dazumal utan med moderna våta metoder, som utnyttjar en ganska avancerad instrumentering. För driftanalyser i många industrier, särskilt metallindustrierna, är torra metoder ofta överlägsna våta metoder. Men de torra metoderna behöver nästan alltid våta metoder för kalibrering.

Vid kontakter med laboratorieledare i olika industrier har jag tagit till vana att fråga dem om deras åsikt om de våta metodernas framtid. Jag har tills vidare alltid fått svaret, att också om de torra metoderna troligen blir allt allmännare och mera fullkomnade, så är en fullständig övergång till torra metoder osannolik — åtminstone under den närmaste framtiden. Man vet dock inte hur vetenskapen utvecklas på längre sikt. Och om jag själv tror att de våta metoderna ännu länge kommer att spela en betydelsefull roll, så kan det måhända bero på en viss — kanske undermedveten — benägenhet hos människan att överskatta vad hon själv sysslat med, att inte utan motstånd acceptera tanken på att dagens aktade aktualitet blir morgondagens löjliga kuriositet.

Skulle jag nu göra ett blygt försök att i ljuset av den analytiska kemins utveckling under de senaste 75 åren spå utvecklingen för den oorganiska analytiska kemins de närmaste åren, ja då skulle det väl bli ungefär så här:

Våta metoder går mot ytterligare instrumentering, titreringarna blir i allt högre grad automatiska och de fotometriska metodernas användning ökas fortsättningsvis. De flamfotometriska metoderna vinner i betydelse, och härvid tänker jag särskilt på atomabsorptionsmetoder, där en låga inte emitterar utan absorberar ljus av karakteristisk våglängd. Deras fördelar vid serieanalys och snabbanalys är uppenbara, för precisionsanalys är de emellertid tills vidare mindre lämpliga.

Torra metoder kommer att få omfattande användning, främst i samband med större industriens driftkontroll.

Emissionsspektralanalysen har ju blivit populär i och med att man kunnat övergå från fotografiska till direktvisande eller registrerande metoder. Kvantometrar och deras avkomlingar är redan nu synnerligen nyttiga instrument för metallindustrin. Känsligheten är hög, men tillsvidare är noggrannheten i många fall otillräcklig för bestämning av komponenter som ingår i högre koncentration.

Röntgenfluorescensanalyser ligger väl för närvarande i centrum för torranalytikernas intresse. Principen är ju att en substans som bombarderas med elektroner utsänder en röntgenstrålning, vars natur och intensitet är beroende av provets sammansättning. Metoden är inte känslig i den mening att särskilt låga koncentrationer skulle kunna bestämmas. Men mycket små substansmängder kan analyseras, och dessutom har man möjligheter att fastställa hur ett visst grundämne är fördelat i en substans, t.ex. om det är fråga om en homogen eller heterogen fördelning. Reproducerbarheten är anmärkningsvärt god, vilket innebär att för prov av likartad karaktär en hög noggrannhet kan uppnås. Jag kunde tillägga, att man numera försöker ersätta röntgenrör som strålningskälla med lämpliga radiokativa isotoper.

Som högekänsliga metoder vid spåranalys kommer väl de radioaktiva metoderna inklusive aktiveringsanalyserna samt de masspektrometriska metoderna att länge bibehålla sin särställning.

I det föregående har jag emellertid inte tagit med i räkningen helt nya metoder. Många fenomen, som är aktuella i dag, t.ex. den kärnmagnetiska resonansen, Mössbauer-effekten och laserstrålarna gömmer troligen ännu många möjligheter. Och helt nya fenomen är naturligtvis också tänkbara.

Den analytiska kemins utveckling under de gångna 75 åren inskränker sig emellertid nog inte till nya instrument och reagenser. Minst lika viktig är utvecklingen av analysens teori, som inleddes med Ostwalds redan omnämnda bok. Jag erinrar mig att jag som ung lärare ofta kände stark olust, då jag var tvungen att utlägga teorier, som jag visste stämde mycket illa överens med verkligheten. Jag tror att särskilt Samfundets nyvalda hedersledamot professor Fredga, ifall han vore närvarande, skulle förstå vad jag åsyftar. Professor Fredga publicerade nämligen år 1925 en uppsats i Svensk Kemisk Nidskrift, en tidskrift, som ifråga om vetenskaplig nivå torde vara den enda — skall vi säga »allvarsamma» — konkurrenten till Kemistsamfundets Glädjande Meddelanden. Uppsatsens rubrik lydde »Undersökning av merkurijonens levnadsvanor — ett bidrag till kännedom om materiens diskontinuerliga struktur», och författaren beräknade här kvicksilversulfidens löslighet i vatten till 1 molekyl per »badkar». Jag har i olika sammanhang spunnit på samma tema som professor Fredga samt förklarat att det ifrågasvarande föga tillfredsställande värdet på lösligheten berodde på den analytiska kemins utvecklade nivå på 20-talet, men att en modern kalkyl ger ett riktigt värde (som är mera än miljarder gånger högre). Det är visserligen möjligt att professor Fredga här skulle ha plats för en viss »hövlig skepsis», men jag har faktiskt under årens lopp kommit till övertygelsen att jämvikts-

läran verkligen stämmer och är ytterst nyttig för analytikerna. Stämmer teori och praktik inte, då beror det oftast på att jämviktskonstanten ej är riktig eller på att obekanta bireaktioner stör. Jakten efter lämpliga försöksbetingelser bör därför bedrivas mycket systematiskt.

Jag vet att många analytiker i dag är lika skeptiska gentemot jämviktskalkylers tillförlitlighet som jag själv var på 20-talet. I en recension fick jag nyligen läsa — inlindat i lämpliga artigheter — att recensenten ifråga om tron på jämviktskalkylers tillförlitlighet måste bekänna en »philosophical disagreement». Emellertid tror jag nog att den analytiske kemistens korrekta attityd till det ifrågasvarande problemet bäst kan uttryckas genom mottot i Kolthoffs »Die Massanalyse» (som utkom år 1926): »Die Theorie leitet, das Experiment entscheidet». Det är en norm, som alltid gäller.

Den analytiska kemins karakteriserades av Wilhelm Ostwald för omkring 75 år sedan som en andra vetenskapens »Dienstmagd». Fortfarande gör den analytiska kemins tjänster åt grannvetenskaperna. Men jag tror ändå att den analytiska kemins ställning har förbättrats. »Die Dienstmagd» har uppfostrats och civiliserats samt bibragts åtskillig bildning: fysikalisk, teoretisk kemisk m.m. Hon har numera inte bara tillträde till salongen, utan får väl betraktas som en fullvärdig medlem av kemivetenskapernas familj.

Some Alkaline Pressure Heatings with fermented Sodium Sulfite Liquors from the Stora Process.

By Terje Enkvist, Johannes Turunen and Kerttu Turunen

Report from the Chemical Department of the University of Helsinki-Helsingfors

Abstract

Pressure heatings were carried out with sodium base fermented and concentrated spent sulfite liquor from the Stora process diluted with water in an amount of somewhat more than its own weight (120 %) and with sodium sulfide added in an amount of 6 % (as Na_2S) and sodium hydroxide 9 % of the weight of the original concentrated liquor. At heating for about 10 minutes at about 280°C and 60–70 atm. or 20–30 min. at about 255° and 40 atm. the organic matter was demethylated and degraded to ether soluble matter in a yield of 37–42 % of the organic matter of the liquor. With still larger amounts of added sodium hydroxide the yield can be increased up to 47 %. In addition 17–21 %, and often even more, of ether insoluble precipitate (demethylated lignin) is formed. The yield of acetic acid and other volatile acids is rather low, about 2 %. Further products are methyl sulfide, methyl mercaptan and ether insoluble, butanol soluble matter (see table 8) totally about 90 % of the organic matter of the original liquor. Some of the ether soluble phenols, about 4 % of the total organic matter of the liquor, are benzene soluble and consist of pyrocatechol with homologues, 4-acetopyrocatechol, protocatechualdehyde and some vanillin and acetovanillone. The aldehydes are formed especially after heating at lower temperatures (about 255°) whereas pyrocatechol dominates after heating at about 280°.

At heating of the liquor with sodium hydroxide at common pressure i.e. resorcinol is found among the reaction products.

The purpose of the investigation.

The possibilities of preparing phenolics and other useful products from spent liquors of the cellulose industry through heating with alkali have been studied by us or one of us (E) and his coworkers during several years (1–10). Recent experiments seem to indicate that heating at atmospheric pressure has more advantages than pressure heating. However, the earlier made pressure heatings offer many results of interest when compared with the later heatings at atmospheric pressure. The experiments reported in the present paper were carried out already in 1959. Their purpose was mainly to investigate at which conditions of temperature, amounts of added alkali, and concentration of

liquor the highest yields of ether soluble reaction products could be obtained at pressure heatings of fermented sodium sulfite spent liquors. For comparison, some pressure heatings were carried out on isolated fractions of the liquor, and heatings were made at atmospheric pressure as well.

The liquor used

The fermented thick liquor showed a content of dry matter of 49.1 % and 10.9 % of ash. As a crude value for content of organic matter the incineration loss, i.e. $49.1 - 10.9 = 38.2$ % was used. The content of sugar calculated from the reduction value against Fehlings solution (Bertrand method) was found to be 6.1 % of the total spent liquor, calculated as glucose, and thus 5.1 % calculated as pentose $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, corresponding to 13.4 % of the organic matter.

Methods and results

The results are presented in the tables 1–9. In these all amounts of added substances as well as all yields are given as % of organic matter. O = amount of organic dry matter. V = amount of water, including crystal water in $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and the water in the spent liquor. The methods of analysis of the reaction products were as follows:

Isolation of ether soluble matter. 35 ml of pressure heated spent liquor, corresponding to about 15 ml of original thick liquor, were placed into a separatory funnel. A current of carbon dioxide was conducted through the liquor until pH had decreased to about 8. The liquor was then extracted several times together with the precipitate formed, by cautious shaking with ethyl ether, one liter in all. This ether extract was denoted as "ether soluble phenols"; its content of neutral matter, insoluble in sodium hydroxide solution was found to be low.

The water layer was acidified with dilute sulfuric acid to pH about 2 and was extracted in its turn several times with one liter of ether in all. This second ether extract = ether soluble acids.

The ether extracts were dried separately with sodium sulfate, the ether was distilled off and the residue dried in vacuo 30 min. at room temperature. Separate experiments with drying to constant weight showed that this method of drying was sufficient.

Pyrocatechol and its homologues (methyl, ethyl and propyl catechol) were determined by descending paper chromatography on Whatman no 1 with 2 % acetic acid as eluent. The spot (Rf 0.72) was localized in short wave ultraviolet light, cut out and extracted with water at room temperature (cf Hästbacka (12)). Fclin-Denis-reagent (13) was added to the water extract, and in a Unicam colorimeter the color was compared with a standard obtained by chromatography of known amounts of pyrocatechol.

Protocatechuic acid (Rf 0.44) and *4-acetopyrocatechol* (Rf 0.55) were determined in an analogous way. As the homologues homoprotocatechuic and dihydrocaffeic acids have quite different Rf-values in the system used (2 % acetic acid), namely 0.75 and 0.67 respectively, they are not included in the values for protocatechuic acid.

Protocatechualdehyde, *acetovanillone* and *vanillin* were determined correspondingly, but using Whatman no 1 paper impregnated with sodium wolframate according to Halmekoski (14) and 2,4-dinitrophenylhydrazine as 0.5 % solution in 2N hydrochloric acid as reagent at the colorimetric determination (14).

Volatile organic acids (mainly formic and acetic) were determined according to (5).

Table 1. Effect of various kinds of alkali at 280°C.

Heating of 15 ml of spent liquor in 50 ml stainless steel tubes in a 1.6 litre autoclave 12 min. at 280–281°, with water added outside the 50 ml tubes in the bottom of the 1.6 l autoclave. Pressure 51–56 atm., as measured in the 1.6 l autoclave. Total amount of water added into each 50 ml tube 27.5 g, including crystal water in Na₂S and the water of the spent liquor.

Heat- ing No	Additions % of organic matter	O/O+V ¹⁾ %	Ether soluble products, %			Ether insoluble precipitate after acidi- fication
			phenols	acids	pyrocatechol ²⁾	
S1	Na ₂ S, 15.9 %	17.2	6.9	5.1	0.82	51.3
S2	» +NaOH, 24.4 %	17.2	19.2	17.8	2.9	24.7
S3	» Na ₂ CO ₃ , 15.9 %	17.2	2.5	4.4	0.52	62.3
S4	» + NaOH, 34 %	17.2	19.9	24.5	2.9	19.4
S5	NaOH, 50 %	17.2	17.0	26.7	1.5	21.4
S6	NaOH, 100 %	17.2	23.6	23.2	2.4	16.7
SD1	Na ₂ S, 16 %, +NaOH, 18½ %	16.0	17.8	21.8 ³⁾	2.7	18.8

1) O = organic matter. V = total water. 2) Including homologues. 3) No protocatechuic acid was found.

Table 2. Effect of concentration (added amounts of water) at pressure heatings at 280–285°.

Experiments with 15 g of the spent Na-base liquor in 50 ml tubes, as described in table 1. Pressure in 1.6 l autoclave 48–60 atm. Additions: 15.9 % NaOH and 24 % NaOH.

Heating No	Added water, g ¹⁾	O/O+V	Ether solubles, %			Ether insoluble precipitate
			phenols	acids	pyrocatechol ⁴⁾	
S8	0	37.6	10.2	6.7	1.6	38.5
S9	2.5	32.3	14.6	14.1	2.2	31.8
S10	5.0	28.3	13.4	18.9	2.1	29.1
S2 ²⁾	18	17.2	19.2	17.8	2.9	24.7
S7	3)	17.2	15.4 ⁴⁾	19.1	2.3	27.3 ⁵⁾

1) Deliberately added water. 2) Experiment reported in table 1. 3) This experiment was made with a greater amount of substance in the 1.6 l autoclave. 4) Contained 2.3 % OCH₃, 5) 1.8 % OCH₃, 6) Including homologues.

Table 3. Experiments at various temperatures in a 1.6 l rocking autoclave.

Exp. No	S11	S14	S12
Spent Na-base liquor, g	600	450	600
Added Na ₂ S.9 H ₂ O, g	112	84	112
Corresponding Na ₂ S, g	36.4	27.3	36.4
Na ₂ S, % of organic matter	15.9	15.9	15.9
NaOH, g	56	42	56
» %	24.4	24.4	24.4

Deliberately added water, g	200	540	200
O/O+V, %	45.4	22.4	45.4
°C	285–290°	260–269°	275–286°
Time, min.	11	20	11
Pressure atm.	65–72	44–55	55–62
Yields, %:			
ether soluble phenols	4.3 ⁴⁾	16.5 ⁶⁾	8.0
» » acids	4.6	16.1	8.5 ³⁾
ether insoluble precipitate ¹⁾	42.6 ⁵⁾	21.9 ⁷⁾	32.6
pyrocatechol and homologues	0.8	2.2	1.3

1) On acidification, 2) Here the reaction product was precipitated after the digestion with carbon dioxide at 127°C and 63 atm. in the autoclave, 3) In addition, butanol solubles in filtrate 7.4 %, 4) 2.0 % OCH₃, 5) 0.5 % OCH₃, 6) 6.1 % OCH₃, 7) 3.0 % OCH₃.

A sample of the precipitate (32.6 %) obtained at exp. S 12 in the autoclave with carbon dioxide at 63 atm. was acidified with sodium hydrogen sulfate solution and hydrochloric acid to pH about 1.5, filtered off, air dried and extracted, first with ether, and then with boiling 96 % ethanol. In this way 3 fractions were obtained, namely:

	g	% of precipitate	% of original org. matter
S12 ether soluble	0.52	2.3	0.75
S12 ethanol soluble	2.4	10.8	3.52
S12 ethanol insoluble	19.3	86.9	28.33
	22.2	100.0	32.60

The ethanol soluble and insoluble fractions respectively were digested as described in 50 ml autoclaves in the 1.6 l rocking autoclave. The results are given in table 4.

Table 4. Digestions on fractions of CO₂-precipitated lignin matter from digestion S12.

Heatings 10 min. at 275–285°. Added Na₂S 44 % and NaOH 42 % of the weight of the precipitate used. O/O+V = 17.2 %.

Digestion No	S16	S17
Digested precipitate	ethanol sol.	ethanol insol.
Yields, % of digested precipitate:		
ether soluble phenols	16.3	5.4
» » acids	18.4	5.3
ether insoluble precipitate	37.6	59.6
pyrocatechol and homologues	0.9	1.6

Table 5. Experiments with digestions of various reaction lengths at 250–260° and 270–280°, respectively.¹⁾

150 g of the Na-base thick spent liquor in a 0.5 l rocking autoclave, which allowed samples to be taken out during heating. Added Na₂S 15.9 % and NaOH 24.4 %, water 180 g. O/O+V = 17.2 %.

Heating, minutes	Exp.	S15,	250–260°, 61–65 atm.			
0 ²⁾	15.9	11.4	15.5	14.2	10.1	1.1
10	17.7	18.1	20.1	9.3	5.6	1.2
20	18.6	17.4	22.1	7.1	3.4	1.9
30	15.3	22.5	24.8	6.8	2.0	2.2
45	12.1	21.9	25.9	4.7	1.1	2.3
60	13.6	23.3	30.3	4.8	0.7	2.4
	Exp.	S20,	270–280°			
0 ²⁾	21.0	9.2	22.4	10.3	7.1	1.8
10	18.5	18.2	23.2	5.3	2.6	2.3
20	17.6	15.1	27.5	3.0	0.9	2.5
30	15.3	15.6	35.5	2.6	0.3	2.9
45	15.7	14.8	40.9	1.9	0.3	2.3
60	8.2	10.7	45.4	0.9	0.2	1.7

¹⁾ Part of the results have been represented graphically in the figures 9 and 10 in ref. 7. ²⁾ After heating up to maximum temperature.

Table 6. Heatings with large amounts of sodium sulfide and less sodium sodium hydroxide.

Experiments in 0.5 l autoclave, made in the same way as the experiments of table 5. Temperature 250–260° O/O+V 17.2 %. Addition of Na₂S 25.6, of NaOH 14.3 % of the organic dry matter.

Heating time, min.	Ether solubles, % phenols	acids	Ether insoluble precipitate after acidification, %	Pyrocatechol ²⁾ %
0 ¹⁾	12.1	24.1	21.1	0.6
20	15.4	21.9	29.3	1.65
30	13.4	19.0	26.8	0.94

¹⁾ After heating up to maximum temperature. ²⁾ Including homologues.

Table 7. Heatings with and without addition of sulfur at 250–260°. 15 g of Na-base thick liquor in 50 ml autoclaves. Heating time 30 min.

Heating No	S22	S23	S24
Additions, % of org. matter:			
Na ₂ S	15.9	15.9	23.8
NaOH	24.4	24.4	12.2
Sulfur (rhombic)	—	6.5	—
O/O+V, %	22.4	22.4	24.0
Yields, %:			
ether soluble phenols ¹⁾	17.6	14.1	14.9
» acids	18.4	18.8	16.5
Ether insoluble precipitate	23.3	38.2	31.7
Benzene soluble phenols	3.5	3.6	4.0
Pyrocatechol and homologues	1.7 ²⁾	1.5	1.6

¹⁾ Including benzene soluble phenols. ²⁾ In addition 0.4 % of vanillin.

Table 8. Pressure heating of large amounts of Na-base thick liquor.

2 digestions (S19a and S19b) were carried out in the 1.6 litre autoclave, using the following amounts of substance in every digestion: Na-base thick liquor 450 g (= 171.9 g organic matter), Na₂S·9H₂O 84 g (= 27.3 g Na₂S + 56.7 g H₂O, corresponding to 15.9 % Na₂S), NaOH 42 g (24.4 %), added water 540 g, O/O+V = 22.4 %. Temperature 250–260°C. Pressure about 40 atm. Heating at maximum temperature 20 min.

Yields, % of org. matter:	
Ether soluble phenols	18.0
» acids	24.2
Ether insoluble precipitate at acidification	26.3
Butanol solubles from filtrate	17.7
Volatile acids, calculated as acetic acid	2.0
Dimethyl sulfide ¹⁾	3.42
Methyl mercaptan ²⁾	0.14
Pyrocatechol and homologues	1.7
Vanillin	0.5
Acetovanillone	0.2

In addition: 4-acetopyrocatechol and protocatechualdehyde were present.

¹⁾ Determined as 2(CH₃)₂·3HgCl₂ according to (11). M.p. 153–154°.

²⁾ Determined as (CH₃S)₂Hg (11).

Table 9. Some heatings of sodium base thick liquor with alkali at atmospheric pressure.

Heatings of 10 g samples of liquor in 610 ml stainless steel tubes kept in a salt bath in a current of nitrogen. Temperature in the salt bath 300°, in the reaction mixture about 260° during 60 min.

Exp. No	Additions		Na ₂ S g	Sulfur g	Sulfur %	Total ether solubles	Yields, %	
	NaOH g	%					Pyrocatechol ¹⁾	Protocatechuic acid
D23	2.65	69.4	1.3	34	—	33.4	3.9	4.0
D24	16.0	419	—	—	—	25.2	0	4.4
D25	10.5	283	5.2	136	—	37.1	+	1.5
D26	3.6	94.2	—	—	0.65 17	37.7	0	1.3

¹⁾ In this case the pyrocatechol including homologues were determined according to the methods of Böck and Lock (15).

In addition to the experiments described in the tables several other were carried out, including i.a. chromatography of the reaction products on paper and in polycaprolactam columns and determinations of ultraviolet spectra of the fractions.

One particular experiment may be mentioned: 431.5 g of sodium base thick liquor was heated in an open vessel up to 292° using mechanical stirring and in presence of 256 g of commercial sodium hydroxide and 3.2 g of iron powder. In the chromatogram of the benzene soluble phenolics in addition to spots indicating large amounts of pyrocatechol and protocatechuic acid, there was also found a spot with Rf value 0.57

on paper eluted with 2 % acetic acid. This spot gave the color reaction of resorcinol with vanillin-hydrochloric acid and behaved like resorcinol in other respects too. In the corresponding samples from pressure heated sodium base liquor the resorcinol spot has not been found.

Discussion of the results.

The results described are preliminary in many respects. Among other things, the ether soluble phenols and acids were not further divided into water soluble and water insoluble fractions. Later experience with alkali heated kraft black liquors (9) makes it seem probable that more than half of the ether solubles are comparatively high molecular substances, insoluble in water. The benzene soluble fraction, which was determined in three cases (table 7), seems to consist mainly of pyrocatechol and its homologues, acetovanillone, vanillin, protocatechualdehyde and 4-acetopyrocatechol. The best yields of total ether solubles obtained at the pressure heatings are 44—47 %, in cases (exp. S4—S6, table 1) where considerable amounts of sodium hydroxide were used. A yield of 42 % was obtained (table 8) with limited amounts of sodium sulfide and sodium hydroxide. These yields are somewhat lower than the corresponding yield at heating of the same liquor with a large amount of sodium hydroxide at atmospheric pressure (exp. 1046, table 2, ref.9). The lower yield of ether solubles has to be compared with the higher yield of ether insoluble precipitate ("demethylated lignin" DL) at the pressure heatings, 17—20 % and often more, as compared with the 9.0 % yield of DL at the experiment 1046 named.

A particular difference seems to be, that protocatechuic acid is not found in the products of the pressure heatings (table 1, note 1) but seems to be formed at heatings at atmospheric pressure (table 9). As the presence of homoprotocatechuic and dihydrocaffeic acids was not known at the time of the carrying out of the experiments referred to, this difference should be further investigated.

Use of sodium carbonate in the reaction mixture is very deleterious (exp. S3, table 1). Also precipitation of the reaction mixture with carbon dioxide under pressure gives high yields of ether insolubles and low yields of ether solubles (exp. S12, table 3).

Use of much sodium sulfide and less sodium hydroxide (exp. S21, table 6) seems to give about the same results as the corresponding experiment (S15, table 5) with less sodium sulfide and more sodium hydroxide. However, the yield of pyrocatechol seems to be lower with higher amounts of sodium

sulfide. Addition of sulfur together with the alkali does not show any advantages.

The concentration of the reaction mixture seems to be very important (tables 1—3). An addition of water in an amount of 120—130 % of the weight of the thick liquor used seems to give the best yields of ether solubles.

The reaction temperature also influences the results. At about 275° somewhat more pyrocatechol is obtained than at 255°, and the methoxyl content decreases more rapidly at the higher temperature. It seems as if at the lower temperature more protocatechuldehyde and vanillin is found among the reaction products. Possibly, part of the pyrocatechol is formed over vanillin and protocatechualdehyde as intermediate products.

Acknowledgement: Grants from Statens naturvetenskapliga kommission (Finland) are gratefully acknowledged.

References

1. *Enkvist, T.*: Finska Kemistsamf. Meddel. **64** (1955) 28; Svenska Tekn.vet. akad, i Finl. medd. nr 18 (1960).
2. *Turunen, J.* and *Enkvist, T.*: Suomen Kem.lehti **31** (1958) B 29.
3. *Enkvist, T.*: Svensk Kem. Tidskr. **72** (1960) 93.
4. *Enkvist, T.*: Tekn.kem. aik. lehti **17** (1960) 127.
5. *Enkvist, T., Holm, B., Turunen, J.* and *Turunen, K.*: Finska Kemistsamf. Medd. **70** (1960) 1.
6. *Enkvist, T.*: Paper and Timber (Finl.) **43** (1961) 657.
7. *Enkvist, T., Turunen, J.* and *Ashorn, Th.*: Tappi **45** (1962) 128.
8. *Enkvist, T.* and *Turunen, J.*: Symp. Internat. de Grenoble (1964), p. 177.
9. *Enkvist, T.* and *Lindfors, T.*: Finska Kemistsamf. Medd. **75** (1966) 1.
10. *Enkvist, T.* and *Lindfors, T.*: Papper o. Trä **48** (1966) 639.
11. *Bergström, H.* and *Trobeck, K.*: Svensk Papperstidn. **42** (1939) 554; *Challenger, F.*: Aspects of the organic chemistry of sulfur (London 1955) 9.
12. *Hästbacka, K.*: Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math. **26** (1961) no 4.
13. *Folin, O.* and *Denis, W.*: J. Biol. Chem. **22** (1915) 305.
14. *Halmekoski, J.*: Suom. Kem. lehti **B 33** (1960) 74.
15. *Lappin, G.* and *Clark, L.*: Anal. Chem. **23** (1951) 541.
16. *Böck, F.* and *Lock, G.*: Monatsh. für Chemie **54** (1929) 888.

Received November 2nd, 1967.

Some Pressure Heatings of Kraft Black Liquor with Alkaline Reagents.

By Terje Enkvist, Erik Manelius and Brita Yrjas

Report from the Chemical Department of the University of Helsinki
— Helsingfors.

Abstract

Kraft black liquors heated in autoclaves with additions of sodium sulfide in amounts of about 16 %, and of sodium hydroxide, about 8 %, to temperatures between 255–290°, gave yields of ether soluble, non volatile phenols and acids of about 40–50 %, all calculated on the organic matter. Reaction times and temperatures are very important for the yields; the effect of the concentration of the liquors is not very pronounced. Among the phenols are pyrocatechol and its homologues in yields which, according to semiquantitative estimations, can be about 6 % of the organic matter; when ammonia is present at the heatings, the yields can rise to about 9 %. Catechols and ether soluble phenols are formed from lignin (table 3); the fraction of kraft black liquor which cannot be precipitated with mineral acids, on pressure heatings with alkali gives only low yields of ether soluble phenols, but considerable yields of ether soluble acids.

Spent sulfite liquor as sodium salts, and sodium lignosulfonate at pressure heatings in rather dilute solution (table 4) with about 27 % of sodium sulfide and 25 % of sodium hydroxide also give yields of about 40–50 % of ether soluble substances, among them pyrocatechol.

The purpose of the investigation

The present paper describes experiments carried out in 1960 as part of an investigation in order to study methods of manufacturing phenolics and other useful products from spent liquors of the cellulose industry by heating with alkaline reagents (1–10). The results reported here concern batch pressure heatings of commercial kraft black liquor with various amounts of sodium hydroxide, sodium sulfide, and in some cases, ammonia, ammonium sulfide, or sodium hydroxide + sulfur, at various amounts of reagents, various concentrations and varying temperatures. They should be compared especially to similar experiments with continuous pressure heatings (4) and batch heatings at atmospheric pressure of kraft black liquor (2, 3, 9, 10) or spent sodium base sulfite liquor. For comparison, also lignin and carbohydrate fractions from kraft black liquor were pressure heated (table 3), as well as sodium salts prepared from calcium base spent sulfite liquors (table 4). The heated liquors were analysed primarily by determination of fractions of ether soluble products, and also by orientating semiquantitative chromatographic estimations of catechol and some of its derivatives.

Pressure heatings

The kraft black liquors used and their contents of organic matter

The kraft black liquors used were commercial concentrated liquors, cooked from about 2/3 of pine and 1/3 of spruce wood. The yields obtained at the pressure heatings at the present investigation have been calculated on the organic matter of the original black liquor in the reaction vessel. The determination of organic matter is not easy. The new method of the Finnish Pulp and Paper Research Institute (11) was hot known at the time when the experiments described in the present paper were carried out. A simple calculation of organic matter = dry matter – ash (cf 4), without doubt gives far too low values, since the ash contains much carbonate and sulfate from organic sodium salts and sodium sulfide. Hence, a provisional method was used, based on assumptions which are presented in the form of the following example:

A commercial kraft black liquor sample (A) showed $d \frac{20}{4} = 1.322$, and:

- dry matter, determined on about 500 mg of substance by drying to constant weight at 105° 50.75 %
- ash after incineration at 700° = a = 19.52 %
- loss at incineration 31.23 %
- ash after treatment with sulfuric acid and heating at 800° = b = 25.32 %
- yield of lignin (as dry), precipitable with hydrochloric acid 17.71 %

All these % values, as well as these used in the following calculations, are % of total black liquor. The temperatures are °C.

The total amount of inorganic matter in the liquor as Na-1 has been calculated as follows:

$$\frac{2(\text{Na-1})b}{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{2 \times 22 \times 25.32}{142} = 7.84 \%$$

If the amount of Na_2CO_3 in the ash is designed as x, and the amount of Na_2SO_4 as y, then $a = x + y$. Further,

$$b = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times x + y = 1.340x + y$$

This gives: $x = 17.05 \%$ of Na_2CO_3 , and $y = 2.47 \%$ of Na_2SO_4 .

It is roughly assumed, that about 2/3 of the sulfur occurring in the Na_2SO_4 comes from Na_2S , 1/6 from the thiolignin, and 1/6 from $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Then, the amount of Na_2S will be:

$$0.6667 \text{ Na}_2\text{S } y / \text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.90 \%$$

$$\text{Amount of } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = y \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / 6 \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 0.46 \%$$

$$\begin{aligned} \text{Amount of Na-1 bound by organic substances} = \\ \frac{2x(\text{Na-1})}{\text{Na}_2\text{CO}_3} + \frac{2y(\text{Na-1})}{6\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7.21 \% \end{aligned}$$

Organic substance = dry matter – organically bound Na-1 – % of Na_2S – % of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 50.75 - (7.21 + 0.90 + 0.46) = 42.18 \approx 42.2 \%$ of the total black liquor.

For comparison, the amount of organic substance has been crudely calculated also from the yield of lignin precipitable with hydrochloric acid (17.71 %) assuming that the yield of pulp and rejects has been 48 %, of volatile matter and of tall oil substances in all 5 % of the wood. The yield of sulfate lignin precipitable with hydrochloric acid has been found by experiment to be 19.7 %

of the wood (12). Then the total organic substance remaining in the black liquor would be $100 - (48 + 5) = 47\%$ of the wood, or 2.39 times the amount of lignin precipitable with hydrochloric acid. If the same holds true for the black liquor investigated, its content of organic matter would be $2.39 \times 17.71 = 42.3\%$, thus very near to the earlier mentioned value 42.2%.

In order to facilitate the calculation of organic matter in different samples of kraft black liquor used at the experiment, a factor of 1.353 was used. This factor was obtained by division of the calculated value 42.2% with the value for dry matter — ash = 31.2%. For new samples of kraft black liquor the difference named was multiplied with the factor and the product used as value for contents of organic matter. However, this simple method gives reasonable results only for black liquor samples of very similar composition, like sample B (table 5). It contained: dry matter 51.9, ash 21.1, and organic substance 41.7%.

Fractionation of demethylated liquors

The pressure heated liquors (demethylated) obtained at the experiments reported in the tables 1—4 were fractionated as described under the heading "Methods and results" in (13). The following modification, where the fractionation was carried out a step further, was used at the experiments reported in table 5:

After pressure heating the autoclave was allowed to cool to room temperature. It was then opened, its contents were immediately neutralized to pH about 7 with sulfuric acid 1:1, and filtered. The pressed, moist precipitate (F) was weighed, and the volume of filtrate (L) measured. Aliquot parts of F and L were extracted separately 3 times with ethyl ether, using about 2 volumes of ether for one volume of F or L. In this way "phenols in precipitate" FF and "phenols in H₂O solution" LF were extracted. Then, the ether extracted precipitate and filtrate were acidified to about pH 2 by fresh treatment with sulfuric acid 1:1, and extracted separately anew with about 2 volumes of ether. Thus "acids in precipitate" LS and "acids in H₂O solution" FS were extracted. All the ether extracts were dried overnight with anhydrous sodium sulfate. The ether was distilled off and the warm residues evaporated usually in 250 ml round bottomed flasks, 15 min. in vacuum, which was found to be sufficient for removing i. a. the smell of formic and acetic acid; longer drying removes volatile phenols also. The residues were weighed. The amounts of samples were chosen so that the weights of residues were of the order of magnitude of 500 mg. The yields were calculated as % of the organic matter of the kraft black liquor fed into the autoclave.

A semiquantitative method for estimation of catechol and its derivatives

Spraying reagent: silver nitrate-ammonia (Tollens reagent). To a 1% solution (14) of silver nitrate about 2 N ammonia is added until the brown precipitate first formed is dissolved again. Excess of ammonia should be strictly avoided. If too much ammonia has been used, silver nitrate solution can be added until the point where precipitate will be formed on addition of one further drop of silver nitrate. This reagent is very sensitive and works at room temperature. After about 30 minutes the paper should be washed thoroughly with water or with sodium thiosulfate in order to avoid afterdarkening of the whole paper. Presence of acids disturbs the silver reaction. Thus the spots obtained after chromatography with 2% acetic acid as eluent are much weaker than those obtained after chromatography in other systems. Pyrocatechol and its derivatives are rapidly autoxidized in alkaline solution. This excludes the use of alkaline eluents, like ethanol-ammonia (14). In the present investigation, chromatography in the system I of Freudenberg and Lehmann was used (paper impregnated with formamide, eluent xylene-ethyl methyl ketone 1:1) (15) (16).

At the estimations, measured amounts of methanol solutions of the fractions to be analysed were run on Whatman No 1 chromatographic paper, Size and darkness of the spots after development and spraying were compared with corresponding spots from running known amounts, usually 5—100 μ of pyrocatechol, 4-methylcatechol and 4-ethyl catechol. Too big amounts of catechol derivatives give light spots with a dark border. These determinations of catechol and its homologues revealed (see table 5, notes 6 and 8) that the main part of the catechols remained dissolved or absorbed in the precipitate, part of it even in its acidic fraction (FS). Hence, beginning from the digestion 363 (table 5), the catechols were determined from total ether extract from a strongly acidified aliquot part of the pressure heated black liquor.

The pressure heatings carried out are presented in the tables 1—5. The digestions reported in table 1 comprise heatings of 15 ml = 19.83 g of liquor in 50 ml autoclaves, of which 3 at a time were attached to a stative and inserted in a 1.6 l. stainless steel rocking autoclave. At experiment 282 B, 550 ml of the black liquor was heated directly in the 1.6 l autoclave.

The digestions reported in table 2 were carried out in a 0.5 l stainless steel rocking autoclave, from which samples could be taken out during heating.

For the digestions reported in table 3 kraft black liquor was fractionated, first by precipitation with hydrochloric acid at about 70°, filtering off the precipitated kraft lignin, and extraction of the precipitate with ether. The filtrate was evaporated to dryness in vacuum and extracted with alcohol. The organic solvents were evaporated, and the residues were used for the digestions.

For digestion PU 15, table 4, the starting material was prepared by precipitating commercial, not fermented, calcium base spent sulfite liquor with an amount of concentrated sodium carbonate solution, just sufficient to precipitate the calcium ions. The precipitate, mainly calcium carbonate, was filtered off. 14.1 g of the filtrate, containing 57.6% of water, was used for the digestion.

For PU 16, table 4, commercial, not fermented calcium base spent sulfite liquor was precipitated with quinoline hydrochloride, according to (17). The precipitated quinoline salt was changed to sodium salt by treatment with just the necessary amount of sodium carbonate solution, removing of quinoline by extraction with ether, and evaporation of the water layer in vacuum.

For PU 17, fermented commercial calcium base spent sulfite liquor was changed to sodium form with sodium carbonate solution by the treatment described above in the case of experiment PU 15.

The digestions reported in table 5 were carried out in a 1.6 litre rocking stainless steel autoclave. 0/0+V was 23.3%. For example, at exp. no 349 the following amounts of substance

were used: 594.9 g of black kraft liquor B (p 104), 116.21 g of $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 58.41 g of NaOH, and 450 g of H_2O . Corresponding amounts were used at exp. 354, 356, 360, 362, 380, and 381, whereas only 1/3 of these amounts were used at the exp. 364—368.

Discussion of results

At the discussion of the results of the present work some earlier published similar experiments should be considered also, especially those reported in table 2 and figure 2 (2), and in figg. 7 and 8 in (6).

It seems resonable to connect effective digestion with good yields of pyrocatechol, and of ether soluble, non volatile substances, especially such as are soluble in water, and with low yield of substances insoluble in ether and in water. In all these respects, digestions at 281° for 10—12 min. with about 8 % NaOH and 16 % of Na_2S (digestions 281 and 280 B, PU 8, (2) table 2) seem to be of advantage, especially in view of the fact that the amount of added sodium hydroxide is rather restricted. Very interesting is also digestion 281 B, table 2, where at about 290° the yields of ether solubles and pyrocatechol are high; surprisingly, also the yields of substance insoluble in ether and in water are rather high. The nature of reactions at these conditions should be further investigated. Also the corresponding experiment, 280 B, at about 255° gave interesting results at a reaction time of about 45 minutes. Reaction time and temperature are clearly very important.

Compared with digestions at atmospheric pressure (9), one difference is that sodium sulfide together with restricted amounts of sodium hydroxide, or even alone, is much more effective than sodium hydroxide at pressure heatings, whereas at atmospheric pressure about as good or better results are obtained with sodium hydroxide alone. Possibly the reactants, being more diluted at pressure heatings, must contain a large amount of sodium sulfide, which at these conditions is the more effective degradation reagent. At atmospheric pressure, the reaction takes place in a concentrated solution of molten salts, and here sodium hydroxide seems to be efficient enough, whereas sodium sulfide partly causes deleterious side reactions.

Of the experiments at 286° , reported in table 4, the apparent high yields of pyrocatechol and homologues at the 10 minute heatings no 362, 368, 380 and 381 in presence of ammonia are of interest. Ammonia or ammonium sulfide without sodium hydroxide or sodium sulfide (exp. 364 and 365) gives only weak results. Sodium hydroxide and sulfur at 286° (exp. 367, table 5) seem to give rather good results.

Pressure heating of isolated kraft lignin (PU 12 and PU 13, table 3) with sodium hydroxide and sodium sulfide gives high yields, especially of ether soluble phenols (compare the recent investigation of J. T. Clark and J. Green, (18)). In contrast, the carbohydrate part of black liquor (PU 14, table 3) gives only low yields of ether soluble phenols and of pyrocatechol, and no substance insoluble in ether and water; the yield of ether soluble acids is considerable.

The influence of the concentration of organic substance (table 1) seems to be somewhat less pronounced in the case of kraft black liquor than with sodium base spent sulfite liquor (13).

Reaction time and temperature are very important. The curves for the yield of ether solubles and of pyrocatechol on prolonged heating pass through a maximum, particularly pronounced at experiment 281 B, table 2 (cf. (2) and (6)). This is probably caused by the fact that on prolonged heating more and more matter is precipitated already in alkaline solution. It should be observed that the determination of matter insoluble in ether and water (DL) at the experiments reported in table 2 comprise only matter soluble in alkaline solution and precipitated only on acidification of the filtrated alkaline solution.

The experiments PU 15—PU 17 (table 4) show that especially sodium lignosulfonate, but also the total organic matter from fermented and even unfermented spent sulfite liquors in sodium form can be pressure heated with rather good results, using amounts of alkali, which are not very much larger than the amounts used for kraft black liquors.

Acknowledgement: Grants from Statens teknologiska kommission (Finland) and Suomen luonnonvarain tutkimmussäätiö are gratefully acknowledged.

Table 1. Effect of concentration and temperature at pressure heating of commercial kraft black liquor with alkali. Added sodium sulfide 15.9 % calculated as Na_2S . Heatings $250\text{--}260^\circ$, 20 min.

Exp. No	Added NaOH %	Added H_2O , %	O/O+V ¹⁾ %	Ether soluble products			Ether insoluble precipitate ²⁾
				phenols	acids	pyro-catechol	
274	8.14	5	31.3	15.8	19.7	2.07	21.7
275	8.14	12	24.6	9.7	19.7	0.91	18.4
276	8.14	18	20.7	14.9	21.7	1.10	19.1
Heatings at 281° , 12 min.							
280	24.0	5	31.3	15.0	24.4	2.75	11.4
281	8.15	18	20.7	13.5	21.3	2.55	13.7
282	8.15	5	31.3	10.6	22.9	1.80	19.0
Heatings at 285° , 10 min.							
282B	24.0	5	22.5	19.4	21.5	3.42	9.9

¹⁾ O = organic matter, V = total water, including crystal water of $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, as described in (13). ²⁾ This corresponds to "demethylated lignin", DL, in (9).

Table 2. Pressure heatings of kraft black liquor with alkali at different reaction times and temperatures. Added Na₂S 15.9 %, NaOH 8 % and H₂O 150 g. O/O+V = 21.5 %¹⁾.

React. time min.	Exp. 280B. Temp. 252-258°C			Ether insolubles ²⁾
	phenols	acids	pyrocatechol	
0 ³⁾	8.8		1.68	30.5
5	8.3	28.8	1.90	16.4
10	13.6	31.7	2.50	
20	15.4	33.0	2.47	18.1
30	16.7	32.4	2.57	21.8
45	20.0	29.5	2.76	16.2
85	18.5	21.9	1.75	18.5

0 ³⁾	Exp. 281B. Temp. 285-97°			Ether insolubles ²⁾
	phenols	acids	pyrocatechol	
0 ³⁾	18.9		2.35	19.2
5	33.5	43.0	4.97	
10	24.3	45.5	3.65	21.7
15	23.8	48.9	3.27	21.6
20	20.3	38.6	2.03	16.8
25	8.1	11.2	1.06	7.2

¹⁾ See table 1, note 1. ²⁾ See table 1, note 2. ³⁾ After heating up to maximum temperature.

Table 3. Pressure heatings with sodium sulfide and sodium hydroxide of fractions obtained from kraft black liquor.

50 ml tubes of stainless steel heated in a 1.6 l rocking autoclave (cf (13)) Additions: 4.13 g Na₂S.9H₂O (= 1.34 g Na₂S) + 1.27 g NaOH + 26 ml H₂O¹⁾ Heatings 10 min. at 275-280°, pressure 65-70 atm. Yields as % of organic starting material used.

Heating No	Starting material	Yield of ether solubles, %			Ether insoluble precipitate ²⁾
		phenols	acids	pyrocatechol ³⁾	
PU 12	Ether insoluble kraft lignin, 3.0 g	48.4	19.8	1.96	16.3
PU 13	Ether soluble kraft lignin, 3.0 g	48.9	14.9	2.36	4.5
PU 14	Carbohydrate part ⁴⁾ 3.37 g	6.5	20.3	0.32	0

¹⁾ In the exp. PU 14 13 ml of water were added and further 11.6 g water came with the starting material, which was added in water solution.

²⁾ After acidification. This substance is "demethylated lignin" DL, according to (9).

³⁾ Determined titrimetrically in ether extract according to (19).

⁴⁾ From kraft black liquor, p. 5.

Table 4. Pressure heating with alkali of matter from Ca-base sulfite spent liquor.

Heating in 50 ml tubes 11 min. at 275-285°, pressure 55-60 atm. Added alkalis: Na₂S 26.5 %, NaOH 25 % of organic matter in starting material.

Heating No	Starting material	O/O+V	Yield of ether solubles		Ether insolubles (DL)
			phenols	acids	
PU 15	Na-salts from Ca-base spent liq.	14.9	18.2	20.8	2.6
PU 16	Sodium lignosulfonate	14.9	35.0	16.2	4.5
PU 17	Fermented Ca-base liquor	14.9	20.3	22.9	3.7

Table 5. Pressure heating of kraft black liquor with addition of reagents.

Black liquor sample B (p. 104). Reagents and yields as % of organic substance in the starting material. Pressure in general about 70 atm.

Experiment No	349	354	356	360	362	363	364	365	366	367	368	380	381
Additions: Na ₂ S	15.2	15.9	15.9	15.2	15.2	15.2	—	(NH ₄) ₂ S	—	—	—	5.3	5.3
NaOH	23.5	8.2	8.2	8.2	—	—	—	—	23.6	23.6	8.2	8.2	12.3
NH ₃	—	—	—	8.2	16.4	8.2	10.4	2.6	—	—	6.9	2.73	2.73
S	—	—	—	—	—	—	—	—	6.5	6.5	—	—	—
Heating °C	287	285	287	286	286	286	286	286	255	286	286	286	286
» minutes at max. temp.	10	5	10	10	10	10 ³⁾	10 ⁴⁾	10 ⁵⁾	60	11	10	10	10
Yields of ether solubles:													
Phenols in H ₂ O solutions	4.8	2.0	0.9	1.1	2.0	0.5	1.0	0.6	1.2	1.3	0.3	1.5	1.7
» precipitate	7.7	15.3	4.2	16.7	10.5	5.5	1.7	2.3	11.2	14.5	5.6	14.6	7.3
Acids in H ₂ O solution	9.4	10.1	10.0	12.6	8.2	8.2	4.3	6.2	12.1	8.4	10.3	8.8	8.1
» precipitate	11.7	12.1	19.2	20.9	15.9	25.7	8.0	5.8	20.2	20.8	27.2	13.2	20.8
Sum of ether solubles	33.6	39.5	34.3	51.3	36.6 ⁷⁾	39.9	15.0	14.9	44.7	45.0	43.4	38.1	37.9
Pyrocatechol ¹⁾	2.9	—	0.8	1.7	2.1	0.9	1.2	0.6	0.9	1.0	2.5	2.3	2.8
Methyl catechol	1.7	—	0.7	3.5	2.4	1.0	1.1	0.8	0.5	1.4	1.8	3.8	2.8
Ethylcatechol	2.6	—	0.8	3.8	2.4	1.0	0.8	0.6	0.2	1.4	1.7	3.7	2.8
Sum of catechol and homologues	7.2	—	2.3	9.0 ⁶⁾	6.9 ⁵⁾	2.9	3.1	2.0	1.6	3.8	6.0	9.8	8.4

¹⁾ Semiquantitative chromatographic estimation as described on pp. 4-5. ²⁾ No Na₂S, but instead an amount of ammoniummonosulfide equivalent to 15.9 % Na₂S. ³⁾ 85 atm. ⁴⁾ 75 atm. ⁵⁾ 90 atm. ⁶⁾ The pyrocatechol, methylcatechol and ethylcatechol were distributed as follows in LF (water solution of phenols) 0.1; 0.1, and 0.1 in all 0.3; in FF (phenols in precipitate) 1.6, 3.4 and 3.7, in all 8.7 % ⁷⁾ Yield of dimethylsulfide, determined as 2(CH₂)₂S.3 HgCl₂ (20): 1.4 % as (CH₂)₂S in % of total organic matter. ⁸⁾ Pyrocatechol, methylcatechol and ethylcatechol; in LF 0.3, 0.2 and 0.2 %; in FF 1.0, 1.7 and 1.7; in FS 0.8, 0.5 and 0.5 % respectively, in all 6.9 %.

Literature references

1. *Turunen, J.* and *Enkvist, T.*: Suomen Kem. lehti **31** (1958) B 29.
2. *Enkvist, T.*: Svensk Kem. Tidskr. **72** (1960) 93.
3. *Enkvist, T.*: Tekn.kem. aikak. lehti **17** (1960) no 4, 127.
4. *Enkvist, T., Holm, B., Turunen, J.* and *Turunen, K.*: Finska Kemistsamf. Medd. **69** (1960) no 1,5.
5. *Enkvist, T.*: Papper o. Trä **43** (1961) no 11, 657.
6. *Enkvist, T., Turunen, J.* and *Ashorn, Th.*: Tappi **45** (1962) 128.
7. *Enkvist, T.*: Suomen Kem. lehti **36** (1963) A 51.
8. *Enkvist, T.* and *Turunen, J.*: Actes du Symp. Internat. de la lignine, de la cellulose et des hemicelluloses (1964) 177.
9. *Enkvist, T.* and *Lindfors, Tor.*: Finska Kemistsamf. Meddel. **74** (1965) no 1, 1.
10. *Enkvist, T.* and *Lindfors, Tor.*: Papper o Trä **48** (1966) no 11, 639.
11. Keskuslab. analyysimenetelmät no 58: 64 (cf C.C.A 23:48).
12. *Enkvist, T., Holm, B., Kourula, A.* and *Martelin, J. E.*: Papper o. Trä **39** (1957) 302, table 3; *Enkvist, T., Moilanen, M.* and *Alfredsson, B.*: Svensk Papperstidn. **52** (1949) no 3, 54, table 1.
The value 19.7 % is a medium of four values reported in these papers (19.4, 19.1, 19.3 and 21.0 %).
13. *Enkvist, T.*: Some Alkaline Pressure Heatings with fermented Sodium Sulfito Liquors. . . . Finska Kemistsamf. Medd. **76** (1967) no 4, 94.
14. *Enkvist, T., Hästbacka, K.* and *Kantele, S.*: Finska Kemistsamf. Medd. **73** (1964) no 2, 38.
15. *Freudenberg, K.* and *Lehmann, B.*: Chem. Ber. **93** (1960) 1354.
16. *Enkvist, T.*: Finska Kemistsamf. Medd. **74** (1965) no 3, 62.
17. *Enkvist, T.* and *Turunen, K.*: Papper o. Trä **42** (1960) no 4a, 158.
18. *Clark, J. T.* and *Green, J.*: Production of Phenols by cooking Craft Lignin in Alkaline Solutions.: Forest Prod. Lab. of Wisconsin (duplicate) May 1967.
19. *Böck, F.* and *Lock, G.*: Monatshefte f. Chemie **54** (1929) 888.
20. *Bergström, H.* and *Trobeck, K.*: Svensk Papperstidn. **42** (1939) 554; *Chalenger, F.*: Aspects of the organic chem. of sulfur. London (1959) 9.

Finska Kemistsamfundets verksamhet

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte den 19 april 1967 i Mejlans-klinikens föreläsningssal 2, Haartmansg. 4, Helsingfors. Närvarande var ca. 70 medlemmar.

- § 1. Ordföranden hälsade de närvarande välkomna.
- § 2. Till medlemmar i samfundet invaldes fil.kand. *Yrsa Willberg*, fil.kand. *Rea Laxén* och fil.mag. *Maj-Len Wilenius*.
- § 3. Ordföranden meddelade att styrelsen lediganslagit ett andra resestipendium à 500,— mk att sökas främst av yngre medlemmar i brådsökande fall.
- § 4. Bitr. prof. *H. Adlerkreutz* höll ett föredrag om kombinerad gaskromatografi-masspektrometri. Föredraget följdes av en livlig diskussion.
- § 5. Laboratoriet förevisades.
- § 6. Mötet avslutades med samkväm.

N.-E. Saris

Örn Wahlroos

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte den 9. okt. 1967 i Otnäs, Tekniska Högskolans avdelning för kemi. Ordet leddes av ordf. *Saris* med sekr. *Wahlroos* vid protokollet. Närvarande ca. 35 medlemmar och ca. 5 personer från Suomalaisen Kemistien Seura.

- § 1. Ordföranden hälsade de närvarande välkomna.
- § 2. Föredrag av prof. *Erämetsä*: Epäorganisen kemian opetuksesta ja tutkimmuksesta Teknillisellä Korkeakoululla.
- § 3. Föredrag av prof. *Nyman*: Om undervisningen i organisk kemi vid Tekniska Högskolan.
- § 4. Föredrag av prof. *Harva*: Teknillisen kemian opetuksesta Teknillisellä Korkeakoululla.
- § 5. Föredrag av t.f. prof. *Lindberg*: Om undervisningen i fysikalisk kemi vid Tekniska Högskolan.
- § 6. Föredrag av t.f. prof. *Nordén*: Om undervisningen i kemins maskinlära vid Tekniska Högskolan.
- § 7. Föredrag av prof. *Nikkilä*: Elintarviketeknologian opetuksesta Teknillisellä Korkeakoululla.
- § 8. Efter föredragen fördes diskussion.
- § 9. Laboratoriet besågs.
- § 10. Mötet avslutades med samkväm på Dipoli.

N.-E. Saris

Ö. Wahlroos

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte den 13. nov. 1967 i Tekniska föreningens i Finland lokal. Ordet fördes av ordf. *Saris* med undertecknad *Sandelin* vid protokollet. Närvarande 37 personer.

- § 1. Fil.kand. *Jutta Aminoff* höll ett föredrag som behandlade Variationer i analysresultat.
- § 2. Föredrag av fil.mag. *Maija Pänkäläinen* rubricerat Analysisarjojen kontrollimenetelmiä.

§ 3. Efter dessa föredrag uppstod livlig diskussion mellan herrar *Bremer*, *Enkvist*, *Lindberg* och *Saris* samt föredragshållarna. Mag. *Bremer* efterlyste bl.a. kontroll av digitalapparater och gav exempel på huru vissa siffror oftare än andra förekommer såsom sista siffror.

§ 4. Fil.mag. *B. Kyrklund* höll ett föredrag kallat Kvalitetskontroll, som bl.a. behandlade representativ provtagning och sekvensanalys. I diskussionen deltog herrar *Enkvist* och *Lindberg* samt föredragshållaren.

§ 5. Mötet avslutades med samkväm på Tekniska Föreningen, under vilket fil.mag. *Per Falck* visade filmen Safari i Ostafrika.

N.-E. Saris

Karin Sandelin

Notiser — Uutiset

Nordisk aromforskningsgrupp

För att skapa möjligheter till ett konkret nordiskt forskningssamarbete på området aromanalys av livsmedel har en nordisk aromforskningsgrupp upprättats vid Svenska Institutet för Konserveringsforskning (SIK) i Göteborg. Gruppen understöds av Nordforsk och Statens Tekniska Forskningsråd och står under ledning av Nordforsks kommitté för aromforskning.

Avsikten är att de erfarenheter som samlats vid SIK och den utrustning som finns där — särskilt den kombinerade gaskromatografen-masspektrometern — skall kunna utnyttjas för aromundersökningar av gemensamt nordiskt intresse. Gruppen skall dels bearbeta egna forskningsprojekt, dels skall den utgöra ett serviceorgan åt forskningen på aromområdet vid industrier och institutioner i de nordiska länderna. Den planerade serviceverksamheten kan antingen bestå i forskningsuppdrag som placeras vid SIK-gruppen eller av undersökningar utförda i samarbete mellan gruppen och en enskild aromforskare.

För ytterligare information om gruppens serviceverksamhet och formerna för forskningsarbetet kan intresserade kontakta professor Erik von Sydow eller civilingenjör Jonas Andersson, SIK, Fack, Göteborg 16. — I Finland ger närmare upplysningar fil.dr Taina Kuusi, Statens tekniska forskningsanstalt, Livsmedelsindustrilaboratoriet, Otnäs, tel. 460 011/605.

Internationella kongresser 1968

Federation of American Societies for Experimental Biology
Atlantic City, USA, 16—20 April 1968

IXèmes Journées Biochimiques Latines
Monto Carle, 24—28 Avril 1968

International Symposium on Protein and Polypeptide Hormones
Liege, 19—25 May 1968

FEBS, 5th Meeting, Prague, 15—20 July 1968

International Congress of Photosynthesis Research
Freudenstadt (Black Forest), 4—8 June, 1968

Canadian Federation of Biological Sciences, 11th Annual Meeting
Kingston, Canada, 12—14 June 1968

Interactions between Sub-Units of Biological Macromolecules
Cambridge, England, 24—27 June 1968

5th International Symposium on the Chemistry of Natural Products
London, England, 8—13 July 1968

3rd International Congress of Endocrinology
Mexico City, 13—24 August 1968

XXIV International Congress of Physiological Sciences
Washington, D.C., USA, 25—31 August 1968

4th International Symposium on Drugs Affecting Lipid Metabolism
Milan, September 1968

1. Gemeinschaftstagung der Gesellschaften und Arbeitsgemeinschaften in der Deutschen Gesellschaft für experimentelle Medizin
Leipzig, 30 September—5 October 1968

FEBS-sommarkurser:

FEBS Summer School on Computing Techniques in Biochemistry
Edinburgh, 24 August—6 September 1968

FEBS Summer School on Size and Conformation of Biomacromolecules
Groningen, The Netherlands, early September 1968.

Närmare uppgifter ges av doc. V. Kauppinen, tel. 418 355.

Internationellt symposium över makromolekylär kemi

IUPAC anordnar 3—6.9.1968 i Toronto, Kanada ett internationellt symposium över makromolekylär kemi. Symposiet behandlar makromolekylära systems struktur och egenskaper och är uppdelat i följande ämnesgrupper:

1. Molekylär struktur och egenskaper.
2. Kristallisering och morfologi.
3. Makromolekylära lösningars egenskaper.
4. Struktur och fysikaliska egenskaper hos fasta makromolekylära föreningar och system.
5. Biopolymerers struktur och funktion.

Varje symposium inleds av inbjudna föredragshållare. Dessutom kan föredrag anmälas. Närmare uppgifter och anmälningar under adress:

Organizing Committee,
International Symposium on Macromolecular Chemistry,
Box 932, Terminal A, Toronto, Canada.

DET 13. NORDISKE KEMIKERMØDE

Som vedtaget på det 12. Nordiske Kemikermøde i Trondheim 1965 skal det næste Nordiske Kemikermøde afholdes i Danmark i 1968.

Den danske bestyrelse for De Nordiske Kemikermøder har herved den ære, at indbyde kemikere i Finland, Island, Norge, Sverige og Danmark til deltagelse i

DET 13. NORDISKE KEMIKERMØDE

der afholdes på H. C. Ørsted Institutet i København i dagene 19.—23. august 1968.

Mødet, der påregnes åbnet mandag d. 19. august 1968 kl. 10, vil efter traditionerne for De Nordiske Kemikermøder omfatte plenarforedrag af indbudte foredragsholdere og foredrag anmeldt af mødedeltagerne, som angivet nedenfor. Den traditionelle sektionsinddeling vil muligvis blive ændret til: syntetisk kemi, analytisk kemi, strukturkemi, kemisk kinetik etc. Sektionerne for biokemi og teknisk kemi vil dog blive bibeholdt. En del af det videnskabelige program vil blive reserveret til symposieagtige indslag over:

1. Organiske svovlforbindelser
2. Kvantekemi

Programmet vil endvidere omfatte nogle fællesarrangementer, hvoraf skal nævnes en modtagelse på Københavns Rådhus og en festmiddag. For ledsagere vil der blive udarbejdet et særligt program.

Sideløbende med Kemikermødet afholdes på Bella Centret i København KEM-TEK messen, hvor kemitekisk procesudstyr vil være udstillet, og hvortil mødedeltagerne vil have fri adgang. En udstilling af laboratorieudstyr og instrumenter vil blive arrangeret på H. C. Ørsted Institutet.

Mødekontingentet er foreløbigt ansat til 220 danske kr. for aktive mødedeltagere og 110 kr. for ledsagere. Deltagelsen i festmiddagen bliver måske ikke obligatorisk, hvorved der bliver mulighed for en nedsættelse af kontingentet på 50 kr.

Sektionsforedrag kan anmeldes samtidig med deltagelsen. Der må regnes med en taletid på ikke over 15 minutter, og mødebestyrelsen forbeholder sig ret til at indplacere foredragene i sektionerne. Foredragsholdere må være indstillet på at indgive resumé af foredraget senest 15. marts, men nærmere anvisning vil blive tilsendt dem, der indgiver foredragsanmeldelse.

For de deltagere, der måtte ønske det, vil Kemikermødet påtage sig i samarbejde med Bennetts Turistbureau i København, at skaffe indkvartering under mødet. Bureau'et oplyser, at priserne forventes at være 60—125 danske kr. pr. nat pr. deltager alt incl. herunder morgenmad. Endvidere oplyses det, at der kun vil være et begrænset antal enkeltværelser til rådighed, og at der muligvis kan skaffes et mindre antal kollegieværelser. Nærmere enkeltheder vil fremkomme i næste cirkulære.

Deltagere, der selv vil skaffe sig indkvartering, anbefales det snarest at tage de nødvendige skridt af hensyn til hotelsituationen i København.

For at kunne tilrettelægge mødet på bedste måde, anmoder den danske mødebestyrelse alle, der kunne tænke sig at deltage, om at indsende præliminær tilmeldelse til organisationskomitéen inden 15. februar 1968. Alle, der indgiver præliminær tilmeldelse vil fra den danske organisationskomité få tilsendt 2. cirkulære, hvorpå bindende tilsagn gives, formentlig omkring 1. april 1968.

N. Steenberg

formand for organisationskomitéen

B. Nygaard

organisationskomitéens sekretær

Kemikermødets adresse:

H. C. Ørsted Institutet, Universitetsparken 5, København Ø.

Anmælningsblanketter fås av Finska Kemistsamfundets sekreterare.

Innehåll 1967 Sisältö

J. Johan Lindberg and Henrik Tylli: Investigations on the Reactivity of Lignin and Lignin Models Using the LCAO-MO Method (Hückel Method)	1
Folke Koroleff: Kurt Buch in memoriam	19
Bertil Gelotte: Några biokemiska tillämpningar av gelfiltrering	25
Gösta Brunow: Gelfiltrering av några lågmolekylära aromatiska substanser	33
Kaj Forss: Lignosulfonihappojen geelisuodatus	37
Martti Nummi: Eräiden viljan entsyymien eksklusiokromatografia	46
Veli Kauppinen och Carl-Gustaf Gref: Några nya tillämpningar av analytikens automation	57
Veli Kauppinen: Mikropopulation som kontinuerligt strömmande reagens	59
Carl-Gustaf Gref: Klinisk-kemisk sekventiell multipelanalys	66
G. A. Nyman: Ett sekel sedan Gustav Komppas födelse	79
Lars Andersen: Svenska Organikerdagarna	81
Anders Ringbom: 75 år analytisk kemi	85
Terje Enkvist, Johannes Turunen and Kerttu Turunen: Some Alkaline Pressure Heatings with fermented Sodium Sulfite Liquors from the Stora Process	94
Terje Enkvist, Erik Manelius and Brita Yrjas: Some Pressure Heatings of Kraft Black Liquor with Alkaline Reagents	102
Innehåll 1967 Sisältö	114

Ny analysvåg



SAUTER ANALYSVÅG 414

En objektivt exakt och snabbt avläsbar digitalskala. 6 mm gradindelning möjliggör ett exakt angivande av mätresultatet medels mikrometer; i makrovågen med 1/10 mg precision och i halv-mikrovågen 1/100 mg precision. Vågens bärande

delar är av brännlackerad lättmetall. För uppnående av bättre värmeisolering är fodralets lock av plast. Lätthanterliga reglerelement. Vågskolen och mätskalan är inom samma blickfång. Stort, genom förskjutbara glasväggar isolerat vägningsutrymme.

Vi sänder gärna prospekt och offerter.

Importör och generalagent:

oy apta ab

Nilsägatan 6-8, Helsingfors 51

Växel 70 877

Tillverkare:

August Sauter KG.

Bort med vårtröttheten



tag stärkande och uppfriskande

Porevit C 1000[®]

brustabletter (C-vitamin + kalcium)

Förpackningar: 10, 3 × 10 och 10 × 10 brustabletter

Smakvarianter: apelsin och citron

Fås receptfritt på alla apotek.

SANDOZ Hallonnäsgatan 8, Helsingfors 21