HYLLNINGSSKRIFT

TILLÄGNAD

OSSIAN ASCHAN

HYLLNINGSSKRIFT

TILLÄGNAD

OSSIAN ASCHAN

Ossian Aschan

KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN

KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA

1920

DETTA BAND AV SAMFUNDETS MEDDELANDEN

TILLÄGNAS

OSSIAN ASCHAN

SOM

HYLLNINGSSKRIFT PÅ SEXTIOÅRSDAGEN

DEN 16 MAJ 1920

TRYCKT I ÅBO MCMXX

ÅBO 1920
ÅBO TRYCKERI OCH TIDNINGS AKTIEBOLAG

INNEHÅLLSFÖRTECKNING
SISÄLLYSLUETTELO

KEMIEN VID FINLANDS UNIVERSITET I DESS SAMMANHANG MED VETENSKAPENS ALLMÄNNA UTVECKLING.

Av EDVARD HJELT.

Ett och ett halft århundrade har förflutit, sedan kemien erhöll en egen lärostol vid det finska universitetet. Denna, den gamla kemiska lärostolen — en ny har under senaste år tillkommit — har ordinariter innehavts av sju forskare, alla inhemska män: Gadd, Gadolin, von Bonsdorff, Arppe, Chydenius, Hjelt och Aschan. Det är naturligt, att de alla i viss mån representerat sin tids åskådningssätt och forskningsriktning, men de hava överhuvud gjort det i högre grad än detta vid ett universitet i ett från forskningens centralorter avlägset land med nödvändighet måste vara fallet. De nämnde forskarena hava visserligen icke, förutom måhända Gadolin, intagit någon ledande ställning inom forskningen eller hört till dess främste, men i deras verksamhet återspeglas kemiens olika utvecklingsskeden och de olika tidernas förgrundsintressen på ett överraskande sätt, om ock i mer eller mindre anspråkslös form. Med andra ord, den kemiska vetenskapens främste målsmän i Finland hava varit för tiden „moderna" forskare, vilka snabbt tillägnat sig framträdande nya åskådningssätt, forskningsriktningar och uppgifter. Detta förhållande beror väl närmast på, att de finska kemisterna sökt sin utbildning vid de för tiden riktgivande forskningshärdarna i utlandet och stått i personlig kontakt med de på området ledande männen, men säkert även till en viss grad därpå, att de varit mera obundna av äldre uppfattningar och traditioner än fallet varit med forskare i flere andra länder, där forskningen väl slagit djupare rötter, men där framstående personligheter genom sina läror tryckt en stark prägel på åskådningssättet och skapat skolor, varest traditionella doktriner omhuldats. Så stodo t. ex. de tyska

forskarena i slutet av 18:de århundradet alltför mycket under inflytande av det på tysk mark utbildade flogistiska åskådningssättet för att lätt kunna tillägna sig de nya kemiska läror Lavoisier förkunnade; så var man i Sverige ännu länge efter Berzelius' död alltför bunden av hans den kemiska lärobyggnaden behärskande dualistiska system och hans forskningsriktning för att kunna acceptera det unitära betraktelsesättet och äga rätt förståelse och intresse för den organiska kemiens kraftiga uppsving. I Finland hava dylika konservativt hämmande inflytanden icke i nämnvärd grad gjort sig gällande. En blick på de här inom kemien ledande personernas ställning till de för tiden moderna åsikterna och strömningarna ådagalägger riktigheten härav.

Den förste kemieprofessorn, *P. A. Gadd* (1727—1797), vilken innehade lärostolen från år 1761 till år 1797, ehuru han befriades från undervisningsskyldighet redan tio år tidigare, kunna vi lämna ur räkningen, enär han icke framträtt såsom typisk kemisk forskare utan såsom representant för den allmänna strävan att i ekonomiskt syfte tillämpa naturvetenskaperna på de praktiska näringarna, främst jordbruket. Sitt kemiska åskådningssätt hade han hämtat ur de då levande tyska flogistikernas skrifter och stod i flere avseenden nära den samtida svenska jordbrukskemisten J. G. Wallerius.

Gadds efterträdare, *Joh. Gadolin* (1760—1852), var en forskare av rang. Han utnämndes till e. o. professor år 1785 och förestod den kemiska professuren från år 1788, blev dess ordinarie innehavare år 1798 och kvarstod i denna egenskap till år 1822. Sin egentliga utbildning hade Gadolin erhållit hos T. Bergman i Upsala, såsom vars förnämsta lärjunge han betecknats, och han stod jämväl i personliga förbindelser med Scheele, för vars experimenteringskonst han hyste livlig beundran. Han blev sålunda i yngre år starkt påverkad av dessa sista lysande representanter för den flogistiska perioden. Under en tvänne års utrikesvistelse (1786—1788), huvudsakligen i England och Tyskland, kom Gadolin i närmare kontakt med den då pågående striden mellan det äldre åskådningssättet och Lavoisiers nya läror. Med Lavoisier själv, hans medarbetare och direkta elever kom Gadolin icke i personlig beröring, men den exakt

anlagda och för teoretiska frågor intresserade forskaren kunde dock icke undgå att mottaga starka intryck av den franska skolans på logisk bevisföring grundade revolutionerande idéer. I de stora stridsfrågorna intog Gadolin, som tidigare varit en utpräglad flogistiker, efter denna resa till en början en förmedlande ståndpunkt, men övergick sedan helt till det antiflogistiska betraktelsesättet och gjorde betydelsefulla inlägg till dess förmån. Han var den förste nordiska forskaren och en av de förste icke-fransmän, vilka anslöto sig till den förklaring av förbränningsfenomenen, som bildade utgångspunkten och kärnan i Lavoisiers teorier. Gadolins „Inledning till chemien", vilken utkom 1798, var den första kemiska lärobok på svenska, där de nya lärorna voro genomförda. Såväl genom sina teoretiska som experimentella arbeten hade Gadolin förvärvat sig ett aktat namn bland samtida forskare i alla länder. Med flere av de ledande bland dem stod han i korrespondens, så med Guyton de Morveau, en av den nya kemiska nomenklaturens skapare, och Berthollet i Paris, med L. Crell och J. F. Gmelin i Tyskland samt med Kirwan och Crawford i England.

Redan under det nya seklets första decennium började svensken Berzelius' namn lysa på kemiens firmament, där det sedan strålade i några decennier. Under större delen av denna tid var det främst hans läror, vilka tryckte sin prägel på vetenskapen. Berzelius' betydelsefullaste inlägg i den teoretiska kemiens utveckling voro atomlärans befästande, atomvikternas bestämmande och det på hans elektrokemiska teori grundade dualistiska betraktelsesättet, med dess motsatser i de positiva och negativa egenskaperna hos elementen samt i det sura och basiska. Men han förde även den preparativa kemien mycket framåt genom talrika viktiga undersökningar. Det fanns då knappast något område inom den oorganiska kemien, där dessa undersökningar icke kvarlämnat djupa spår. Berzelii läroböcker voro vid denna tid de mest normgivande överallt i världen. En typisk representant för den berzelianska perioden var Gadolins efterträdare på den kemiska lärostolen, *P. A. von Bonsdorff* (1791—1839), vilken 1818 utnämndes till adjunkt och år 1823 till professor i kemi.

Berzelius hade icke många direkta elever, enär han icke

disponerade över något egentligt undervisningslaboratorium. En av dem och tillika en av de första bland dessa var v. Bonsdorff, som år 1821 idkade studier hos mästaren i Stockholm och vann dennes stora bevågenhet. En livlig korrespondens dem emellan bär därom vittne. Kemiens andra metropol vid denna tid var Paris, och även där sökte v. Bonsdorff vidare utbildning, särskilt under Thénards ledning. Även genom senare företagna utrikesresor underhöll han förbindelser med tidens främste forskare på det kemiska gebitet. v. Bonsdorffs såväl undervisning som forskning präglades alltigenom av Berzelius' åskådningssätt och arbetsriktning. Den kemiska analysen infördes vid undervisningen, och v. Bonsdorffs egna arbeten rörde sig på mineralanalysens och den oorganiska kemiens gebit. Hans främsta experimentella undersökning, vilken gällde frågan om halogenernas och andra metalloiders natur av både syra- och basbildande ämnen, stod i närmaste sammanhang med den dualistiska elektrokemiska läran. Kort före v. Bonsdorffs vistelse i Stockholm hade E. Mitscherlich arbetat å Berzelii laboratorium. Mitscherlich hade här vid undersökning av kristaller kunnat bekräfta den av honom två år tidigare (1819) upptäckta isomorfin. v. Bonsdorff insåg omedelbart den även av Berzelius högt skattade upptäcktens stora betydelse och började redan år 1821 tillämpa läran om isomorfin vid sina mineralogiska och mineralkemiska undersökningar. Efter v. Bonsdorffs tidigt inträffade död, år 1839, förblev den kemiska lärostolen obesatt i åtta år, varunder den förestods av A. Moberg, vilken likaledes tillhörde den berzelianska skolan.

Inom den kemiska forskningen hade den oorganiska kemien stått i förgrunden och under slutet av 18 århundradet samt det 19 seklets första decennier upplevat sin glansperiod. Med 1830-talet inträdde en förändring i detta avseende. Liebigs och Wöhlers då utförda undersökningar öppnade nya vidder för kemien på området för de organiska produkternas studium. Den genom dem etablerade nya forskningsriktningen började göra sig alltmera gällande och erhålla en allt större betydelse även i kemiskt-teoretiskt hänseende. Dess resultat visade sig ägnade att rubba den dualistiska lärobyggnaden och omforma åskådningssättet inom kemien.

A. E. Arppe (1818—1894), vilken sedan blev innehavare av den kemiska lärostolen, hade till en början idkat studier i Stockholm, visserligen icke hos Berzelius själv men hos hans främsta svenska lärjunge, Svanberg, och hade sålunda, även han, utgått ur Berzelii skola. Den nya organiska kemien utövade dock på honom stark lockelse. Då han år 1844 för vidare vetenskaplig utbildning begav sig till utlandet, gav honom Berzelius rådet att arbeta hos Mitscherlich i Berlin och Wöhler i Göttingen, den sistnämnda den av Berzelii utländska lärjungar, vilken stod honom närmast. Wöhler var visserligen vid denna tid icke mera en förkämpe för Berzelii läror, men hans åskådningssätt och arbetsmetoder präglades ännu i mångt och mycket av de berzelianska traditionerna. Hos Wöhler arbetade Arppe ett helt år och gjorde sig härunder förtrogen med den organisk-kemiska forskningen och de arbetsmetoder Wöhler följde. Han besökte även Liebig i Giessen, men vistelsen hos Wöhler blev dock bestämmande för hans arbetsriktning. Slutligen vistades Arppe en tid i Paris, där han stiftade bekantskap med den tidens franska kemister, särskilt Pelouze, även han organiker av Liebigs skola. År 1847 utnämndes Arppe till professor i kemi i Helsingfors och införde här den organiska kemiens studium, vilken sedan dess härstädes inom forskningen varit dominerande. Arppe framstår såsom en typisk representant för den i någon mån konservativa Wöhlerska skolan. Hans arbeten, vilka främst gällde de tvåbasiska fettsyrorna, men även anilinderivat, gingo i preparativ och analytisk riktning, utan att direkt beröra de teoretiska frågor, vilka då stodo i förgrunden. I sitt kemiska åskådningssätt kunde han synbarligen icke helt frigöra sig från de inflytanden han rönt av den berzelianska skolan.

Redan år 1861 lämnade Arppe sin lärareverksamhet vid universitetet, enär han tvänne år tidigare — endast 40 år gammal — valts till universitetets rektor, ett uppdrag vilket han omhänderhade ända till år 1869. Under större delen av denna tid sköttes professuren av *J. J. Chydenius* (1836—1890), en kortare tid av H. A. Wahlfors, vilken, även han en Wöhlers lärjunge, ehuru något påverkad av Kekulé, företrädde väsentligen samma arbetsriktning som Arppe. Till professor i kemi

utnämndes Chydenius år 1871. Han var huvudsakligen organiker, såsom Arppe, men i övrigt till forskarnaturell och åskådningssätt mycket olik denne. Chydenius var en livlig, för teoretiska frågor intresserad forskare och hade erhållit sin utbildning under inflytande av det unitära betraktelsesätt, vilket under 1850-talet arbetat sig fram och då hade sina främsta representanter i Paris, i Gerhardt, Laurent och Wurtz. I medlet av 1860-talet vistades Chydenius en längre tid i Paris, varvid han arbetade å Wurtz' laboratorium. Det var härunder han fullt tillägnade sig den då moderna kemiens läror, av vilka han blev en övertygad anhängare. Under sin alltför korta professorstid, omfattande 1870-talet — hans hälsa bröts tidigt av en obotlig sjukdom — införde han vid undervisningen de nya unitariska lärorna, härvid med förkärlek tillämpande typteorin i Gerhardts och Wurtz' anda. Hans egna forskningar voro icke omfattande, men även de buro den Wurtzka skolans prägel. Den kemiska syntesen inom den organiska kemien hade i Chydenius sin första representant i vårt land. Hans professorsspecimen gällde syntes av fenoler.

År 1880 övertog *Edv. Hjelt* (f. 1855) ledningen av den kemiska undervisningen vid universitetet och utnämndes år 1882 till professor. Även hans intressen gingo företrädesvis till den organiska kemiens studium. Strukturkemien, vilken byggde på basen av läran om atomvärdet, hade under 1870-talet vunnit allt större stadga, och den nye professorn hade helt anslutit sig till dess läror. Han var elev av Wislicenus och Fittig. Den förras åskådningssätt och den senares arbetsmetoder blevo riktgivande för hans undervisning och hans forskning under 1880 och 1890-talen, som främst avsåg de intramolekulära reaktionerna. Han hade även tidigt omfattat den utvidgning av strukturkemien, som fick sitt uttryck i de av van't Hoff och Wislicenus utbildade stereokemiska lärorna, vilka av honom här infördes.

Den nuvarande innehavaren av den äldre kemiska lärostolen, *Ossian Aschan* (f. 1860), som nu uppnår emeritiålder, blev visserligen professor först år 1908, men har verkat såsom lärare vid universitetet sedan 1886, då han utnämndes till docent. År 1896 övertog han den nyinrättade adjunkturen i

kemi och från år 1899 har han skött professuren, vars ordinarie innehavare då utsågs till universitetets rektor. Han har således bakom sig en 34 årig lärar- och forskarverksamhet vid universitetet och har under en stor del av denna tid här varit den ledande kraften på det kemiska området samt mer odelat än någon av sina närmaste föregångare kunnat ägna sig åt denna uppgift. Det förgrundsintresse, som under denna tid inom kemien tillkommit den organiskt kemiska forskningen, har också i hans verksamhet funnit uttryck. Efter slutförda studier i hemlandet utbildade sig Aschan närmast hos A. W. Hofmann i Berlin och senare hos Wislicenus i Leipzig, Baeyer i München och V. Meyer i Heidelberg, vilka alla representerade olika forskningsriktningar eller olika sidor i den då redan mycket mångskiftande organiska kemiens studium. Det mest befruktande inflytandet på hans forskning har Baeyer utövat, den mest geniala och originella bland senare tiders organiker.

O. Aschans forskarverksamhet, vilken finnes nedlagd i inemot ett hundratal avhandlingar, har varit synnerligen omfattande och mångsidig. Den har icke uteslutande, men dock övervägande rört sig inom den organiska kemiens olika områden och gått såväl i analytisk som syntetisk riktning. Han har i lycklig kombination förenat de egenskaper, vilka utmärka de framskjutna forskarna på detta gebit. De teoretiska konstitutionsproblemen ha av honom med förkärlek behandlats, och detta på ett i allo fullt modernt sätt. Även stereokemiska undersökningar ha intagit ett framstående rum i hans forskning. Såsom hans specialgebit under en lång följd av år kan betecknas de alicykliska föreningarna, särskilt kamfer- och terpengruppen, ävensom naftenerna och de hydrerade benzolderivaten. Om Aschans utpräglade intresse för detta, för rationell forskning jämförelsevis nya och viktiga område vittna icke blott hans talrika hithörande experimentella undersökningar, utan även hans arbeten „Struktur- und stereochemische Studien in der Kampfergruppe“ och „Die Constitution des Kampfers“ samt hans stora sammanfattande verk „Die Chemie der alicyklischen Verbindungen“ (1905). Senare har hans uppmärksamhet i hög grad riktats på undersökning av olika in-

dustriprodukter och på uppgifter av vetenskaplig-teknisk art inom den organiska kemien. Under de senaste decennierna hava visserligen inga större omvälvningar i åskådningssättet inom denna del av kemien ägt rum, men utvecklingen har varit synnerligen rask och rik. Denna utveckling kommer även till synes i Aschans forskning, vilken aldrig stelnat i bestämda former. I den mån nya viktigare problem framträtt och nya undersökningsmetoder kommit till användning — exempelvis de fysikaliska metoderna — hava de av Aschan i hans forskning uppmärksammats eller tillgodogjorts.

Under Aschans ledning hava de kemiska studierna vid vårt universitet, rent vetenskapligt sett, rönt ett starkt uppsving. Det har lyckats honom att samla kring sig och vetenskapligt utbilda ett icke ringa antal yngre forskare. Han har mer än någon annan av dem, vilka innehaft lärostolen i kemi vid vårt universitet, här skapat skola inom sitt läroområde. Den vetenskapliga produktionen vid universitetets kemiska institut har under hans tid varit livligare än någonsin förut och framgångsrikt hävdat vår ställning på ett av den internationella exakta vetenskapens mest kultiverade områden. Hans verksamhet har tillika befruktat och befordrat den inhemska kemiska industrin i produktiv riktning.

Förestående framställning utgör endast en hastigt tecknad skizz av kemiens studium vid vårt universitet i dess sammanhang med vetenskapens allmänna utveckling. En mera ingående undersökning skulle ännu fullständigare och tydligare ådagalägga, hurusom den kemiska forskningen här till art och riktning hållit jämna steg med de olika strömningar, vilka för tiden varit de härskande och bestämmande. I detta avseende har, såsom av det ovan anförda framgår, den äldre kemiska lärostolens nuvarande innehavare O. Aschan, fyllt mycket höga anspråk såväl i egenskap av lärare som forskare, till heder för universitetet och den vetenskapliga forskningen i vårt land. Dess yngre kemistkretsar, vilkas medlemmar till övervägande del äro hans lärjungar, bringa honom härför sin uppriktiga och varma hyllning på hans sextio-års dag. I denna hyllning förenar sig hans mångåriga äldre medarbetare och vän

Edv. Hjelt.

TERMOSTAT-ANORDNING FÖR BESTÄMMANDET AV TEMPERATURENS INVERKAN PÅ DIFFUSIONEN.

NÅGRA FÖRBEREDANDE FÖRSÖK.

Av L. W. ÖHOLM.

På diffusionens förlopp har värmegraden ett stort inflytande, varför diffusionstemperaturkoefficienterna äro rätt betydande. Därjämte kunna, ifall temperaturen under försökstiden ej är konstant utan underkastad större förändringar, konvektionsströmmar uppträda och göra resultaten helt illusoriska. Dessa mätningar borde därför utföras vid möjligast konstant temperatur, vilken endast med svårighet kan erhållas utan användande av termostat. Tills vidare har man dock i allmänhet undvikit att utföra försöken i termostat, emedan av de härtill använda apparaterna de, som givit de bästa resultaten, ej utan vidare kunna placeras i en vanlig vattentermostat, vartill kommer en viss fara för skakning vid vattnets omröring. Diffusionsbestämningarna hava därför utförts i källare eller i andra rum med något så när konstant temperatur. Härvid har man dock beträffande värmegraden blivit beroende av årstid och andra yttre omständigheter, ty ett källarrum t. ex. kan ej utan vidare inställas på vilken temperatur som hälst.

Om försök utförts med användande av samma diffunderande substanser under längre tider, hela år, hänföra sig därför resultaten ock till något olika värmegrader, högre under sommaren än under vintern. Genom att på detta sätt utföra samma experiment under olika årstider har man erhållit ett visst begrepp om temperaturens inverkan på diffusionen och kunnat bestämma temperaturkoefficienterna. Då dessa emellertid äro beräknade i de flesta fall blott ur två försök för vid varandra tämligen nära liggande värmegrader, är det tyd-

ligt att de ej kunna vara alldeles säkra. Därtill kommer att temperaturen i ett rum eller i en källare med s. k. konstant temperatur dock under vissa årstider varierar rätt betydligt, och då trögt diffunderande ämnen fordra lång diffusionstid, t. o. m. flere veckor, så verka tillfälliga variationer, ifall de uppgå till flera grader, menligt på resultaten, om ock sagda temperaturförändringar försiggå rätt långsamt.

För erhållandet av jämförbara tal måste diffusionskoefficienterna hänföras till en viss temperatur och då det i de flesta fall är omöjligt att utföra en mängd försök vid samma värmegrad, måste försöksresultaten omräknas till temperaturen i fråga med på sätt eller annat bestämda eller beräknade temperaturkoefficienter, vilka på grund av vad nyss framhållits ej äro säkra.

Författaren har tidigare för sagda ändamål försökt få ett helt rum att funktionera som termostat och det visade sig därvid att temperaturen med tillhjälp av anordningen i fråga hölls synnerligen konstant vid ungefär 20°.[1] Härvid kunde man dock ej gå till mycket högre eller lägre värmegrader, ty då började omgivningens temperatur med dess variationer inverka menligt. Så ändamålsenlig denna anordning ock var för erhållandet av noggranna värden vid sagda värmegrad, ägnade den sig dock ej för utrönandet av temperaturens inverkan på diffusionen.

Av en hel del tidigare utförda diffusionsbestämningar med olika substanser vid något olika temperatur framgår, att trögt diffunderande ämnen i allmänhet hava större temperaturkoefficienter än sådana som diffundera hastigt och förf. har därav dragit den slutsats, om ock med all reservation, att diffusionstemperaturkoefficienten är en funktion av diffusionskoefficienten, vilket kan uttryckas genom likheten

$$\alpha = A + B.\log k$$

där α är temperaturkoefficienten, A och B två konstanter samt k diffusionskoefficienten.[2]

[1] Zeitschrift f. phys. Chemie 70, pag. 386. Meddel. f. K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut. Bd 2. N:o 23.

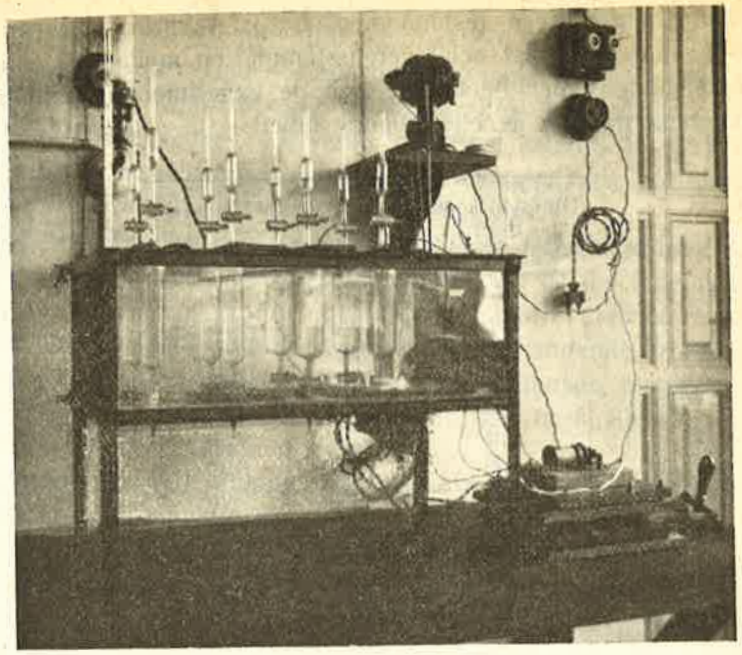
[2] l. c. Meddel. sid. 25.

De experimentella resultaten gåvo för A värdet 0,026 samt för B värdet — 0,021 och överensstämmelsen mellan de enligt ovanstående likhet beräknade och de experimentellt erhållna α-värdena framgår av efterföljande tabell:

Diffusionskoefficient ungf. 18°—20°	Temperaturkoefficient α	
	Obs.	Ber.
2,3	0,019	0,019
1,9	0,020	0,020
1,5	0,022	0,022
1,35	0,023	0,023
1,15	0,025	0,025
0,95	0,027	0,027 +
0,75	0,029	0,029
0,55	0,032	0,031 +
0,35	0,035	0,036 —
0,15	0,040 +	0,043
0,12	0,055	0,046

Som synes överensstämma de observerade värdena rätt väl med de beräknade. De två sistanförda avvika visserligen, men hava ej häller någonsin blivit noggrannt bestämda. Webers α-värde 0,055 för $ZnSO_4$ torde nog vara för stort. Dock kan anförda formel, på grund av vad redan framhållits, ej anses bevisad, vartill kommer att vid beräkningen ingen principiell skillnad gjorts mellan elektrolyter och oledare.

För att om möjligt kunna klarställa här berörda förhållanden har författaren försökt sammanställa en termostat, som vore användbar för de av honom begagnade diffusionsapparaterna och med tillhjälp av vilken man kunde undersöka diffusionen vid olika och från varandra tämligen vitt skilda värmegrader. Tills vidare hava endast ett fåtal försök utförts med sagda termostatanordning och fastän resultaten av dessa förberedande experiment ej äro fullt tillfredsställande, skola de i det följande dock i korthet refereras. Det är ju möjligt att senare försök skola leda till säkrare värden, sedan tillräcklig erfarenhet vunnits med denna metod.



Termostaten, vars utseende framgår av ovanstående figur, består av ett kopparkärl med sidor av glas; längd 64, bredd 32 och höjd 48 cm. De vid försöken använda diffusionsapparaterna voro samma slags glaskärl, som av mig tidigare begagnats vid nästan alla likartade experiment. Såsom av figuren framgår gingo kärlens rörspetsar för uttappningen genom termostatens botten, vilken därför var försedd med små hål, i vilka ungefär 2 cm långa messingsrör voro lödda. I dessa rör voro glasrören fastlackade. Kärlen inställdes lodrätt så länge lacket ännu var mjukt och deras övre ändar fästes stadigt mellan vid termostatkärlets övre kanter fastgjorda träribbor. Påfyllningen skedde på vanligt sätt. För öppnandet av de nedre kranarna inne i termostaten vid uttappningen användes en speciell nyckel. Omröraren, en propeller, drevs med den å väggkonsolen synliga lilla elektromotorn. Vid sagda konsol var även propellern fäst så att termostaten ej genom omröringen utsattes för någon skakning. Uppvärmningen var elektrisk och till höger om termostatkärlet synas

den härför behövliga avbrytaren och kondensatorn. Med tillhjälp av den använda termoregulatorn kunde värmegraden hållas konstant på $\pm 0{,}15°$ när. Försök gjordes även med gasuppvärmning underifrån, två små lågor, med samma resultat. För att kunna inställa termostatens värmegrad under rumstemperaturen var i densamma insatt ett blykylrör, genom vilket en konstant vattenledningsström kunde ledas. Temperaturen uppmättes med två i $^1/_{10}°$ delade termometrar, en i vardera ändan av termostatkärlet. I dess högra ända befunno sig därtill, förutom omröraren, upphettningsanordningen och kylledningen. Det hela uppbars av ett vid väggen fäst bord av tjocka plankor. I detta samband bör dock anföras, att det rum, där försöksanordningen för tillfället var uppställd, ej var alldeles ägnat för dessa experiment, emedan de utanför passerande spårvagnarna förorsakade en viss skakning. De i det följande anförda försöksresultaten göra ej därför anspråk på särdeles stor noggrannhet utan vilja blott ådagalägga metodens användbarhet.

Som diff. substanser användes kaliumklorid och socker, en elektrolyt och en oledare, vilka tidigare undersökts vid vissa värmegrader.[1] De påtappade lösningarnas koncentrationer voro 1, $^1/_2$ och $^1/_4$ normala och diffusionen fick försiggå vid inalles sju olika temperaturer från ungef. 14° till 30° C. För kontrollens skull utfördes två serier mätningar, den förra från lägre till högre, den senare från högre till lägre värmegrader.

I efterföljande tabeller betecknar n normaliteten hos den påfylida lösningen, t temperaturen under försökstiden, k diffusionskoefficienterna erhållna ur de enskilda försöken, k′ deras medeltal och k″ samma koefficienter beräknade ur tidigare försök vid ungef. 18° à 20° för här i fråga varande temperaturer. För denna omräkning har vid KCl använts α-värdet 0,024. I kolumnen α' ingå de ur k′-värdena beräknade temperaturkoefficienterna. Inom parentes anföres den temperaturintervall, till vilken ifrågavarande α'-värde hänför sig.

Till först anföras försöken med kaliumkloriden, därefter de med sockret.

1 Elektrolyters hydrodiffusion. Diss. Helsingfors 1902. Die freie Diffusion der Nichtelektrolyte. Zeitschrift f. phys. Chemie LXX, 378. 1909.

Kaliumklorid.

n	t°	k	k′	k″	α′ ur (k′, t_1°—t_2°)
1	14,5	1,209			0,028 (13,5°—29,5°)
„	„	1,220	1,215	1,226	0,021 (29,5—24,0)
„	13,5	1,173	1,173	1,198	0,024 (29,5—20,2)
„	18,9	1,354			0,024 (29,5—18,9)
„	„	1,366	1,360	1,359	0,027 (29,5—14,5)
„	20,2	1,390			0,027 (24,0—14,5)
„	„	1,404	1,398	1,400	0,025 (24,0—18,9)
„	24,0	1,540			0,026 (24,0—20,2)
„	„	1,530	1,535	1,521	0,026 (20,2—14,5)
„	29,5	1,713	1,713	1,696	medeltal α′ = 0,025
1/2	13,5	1,171			
„	„	1,181	1,176	1,211	
„	29,5	1,724			0,028 (29,5—13,5)
„	„	1,700	1,712	1,716	
1/4	13,6	1,192	1,192	1,228	0,028 (29,5—13,6)
„	14,5	1,216			0,022 (29,5—24,0)
„	„	1,219	1,218	1,252	0,022 (29,5—20,2)
„	18,9	1,350			0,025 (29,5—18,9)
„	„	1,370	1,360	1,385	0,028 (29,5—14,5)
„	20,2	1,434	1,434	1,430	0,020 (24,0—20,2)
„	24,0	1,543			
„	„	1,545	1,544	1,554	medeltal α′ = 0,024
„	29,5	1,730	1,730	1,733	

Av ovanstående k-värden framgår att differenserna mellan de enskilda försöksresultaten i allmänhet ej äro större än de, som uppträdde vid tidigare försök. De olika lagren gåvo visserligen i en del fall rätt ojämna värden, vilket måste hänföras till yttre störingar. För direkt jämförelse med förut gjorda bestämningar ägna sig blott koefficienterna vid 18,9°. Sålunda erhölls år 1902 för 1-n KCl och 18,4° k = 1,350; nu åter vid 18,9° k = 1,360. Vi finna att differensen helt och hållet beror på olikhet i temperatur. För 1/10-n KCl och 18° fann jag tidigare k-värdet 1,378. Nu erhölls för 1/4-n och 18,9° k = 1,360. Differensen om 2 % är att hänföra till olikhet i koncentration och temperatur.

Då andra direkt jämförbara tal ej föreligga, beräknades kolumnen k″ av de värden på diffusionskoefficienterna för 1-n, 1/2-n och 1/4-n KCl, som tidigare erhållits vid likartade försök, hänförda till 18°. Dessa k-värden äro för 1-n KCl 1,330, för 1/2-n 1,345 och för 1/4-n 1,358. Med temperaturkoefficienten α = 0,024 omräknades de till de här ifrågavarande försökstemperaturerna.

En jämförelse mellan motsvarande värden i kolumnerna k′ och k″ visar att överensstämmelsen är rätt tillfredsställande. De största differenserna mellan de observerade och de beräknade diffusionskoefficienterna utgöra 2 % à 3 %, men i flera fall äro de ej ens 1 %. De ligga således i allmänhet inom gränserna för den noggrannhet, varmed dessa experiment överhuvud kunnat utföras. Det förefaller dock som om de nu erhållna värdena skulle vid lägre värmegrader ligga under de beräknade, då åter överensstämmelsen är nästan fullständig vid 18° och 20° och högre temperaturer. Följden härav blir att temperaturkoefficienten för KCl beräknad ur hela intervallen 13,6° à 14,5° till 29,5° av k′ blir betydligt större än den tidigare funna 0,024, som här använts för beräkningen av k″. Den antager värdet 0,028, vilket framgår av tabellen α′. Däremot håller den sig mellan värdena 0,021 och 0,026 vid beräkning ur diffusionskoefficienterna för högre och varandra mera nära liggande temperaturer. Medeltalet blir 0,024 à 0,025, men såsom synes äro avvikelserna från detta medeltal rätt betydande och de uppträda därtill så oregelbundet, att tillsvidare ingen bestämd slutsats kan dragas åtminstone om temperaturkoefficientens beroende av temperaturen. Detta är naturligtvis en följd därav att för själva diffusionskoefficienterna ej erhållits tillräckligt säkra värden.

I efterföljande tabell ingå resultaten för rörsocker.

Rörsocker.

n	t°	k	k′	k″	α′ ur (k′, t_1°—t_2°)
1	13,7	0,281	0,281	0,270	0,036 (29,4°—13,7°)
„	14,6	0,310			0,032 (29,4—14,6)
„	„	0,286	0,298	0,278	0,035 (29,4—20,2)
„	18,9	0,320			0,032 (29,4—24,0)
„	„	0,326	0,323	0,316	0,033 (28,7—13,7)
„	20,2	0,330			0,030 (28,7—14,6)
„	„	0,334	0,332	0,328	0,031 (28,7—20,2)
„	24,0	0,380			0,035 (24,0—20,2)
„	„	0,374	0,377	0,368	0,033 (24,0—18,9)
„	28,7	0,427			0,028 (24,0—14,6)
„	„	0,414	0,420	0,418	0,033 (24,0—13,7)
„	29,4	0,440	0,440	0,426	medeltal α′ = 0,033
1/2	13,7	0,299			0,035 (29,4—13,7)
„	„	0,301	0,300	0,294	0,032 (29,4—20,2)
„	20,2	0,361			0,031 (20,2—13,7)
„	„	0,359	0,360	0,357	medeltal α′ = 0,033
„	29,4	0,466			
„	„	0,463	0,464	0,464	
1/4	13,7	0,311	0,311	0,305	0,035 (28,7—13,7)
„	14,6	0,320			0,034 (28,7—14,6)
„	„	0,321	0,320	0,313	0,033 (28,7—20,2)
„	20,2	0,373	0,373	0,372	0,034 (24,0—13,7)
„	24,0	0,429			0,034 (24,0—14,6)
„	„	0,416	0,422	0,417	0,036 (24,0—20,2)
„	28,7	0,467			0,030 (20,2—13,7)
„	„	0,479	0,473	0,475	0,030 (20,2—14,6)
					medeltal α′ = 0,033

För jämförelse med tidigare försök ägna sig endast de, som utförts vid ungef. 20°. 1909 erhölls för 1-n sockerlösning k = 0,323 vid värmegraden 19,8°, nu åter 0,332 vid 20,2°. För 1/2-n var k-värdet då vid 20° 0,352; nu åter 0,360 vid 20,2° och för 1/4-n 0,372 vid 20,2° samt nu vid samma temperatur 0,373. Överensstämmelsen är sålunda mycket god. Differenserna kunna hänföras till olikheten i temperatur och de oundvikliga försöksfelen.

Vid beräkningen av tabellen k″ har använts temperaturkoefficienten α = 0,033 samt de tidigare vid 20° bestämda diffusionskoefficienterna, där de utgjorde för 1-n lösning k = 0,325, för 1/2-n k = 0,355 och för 1/4-n k = 0,369. En jämförelse mellan k′- och k″-värdena visar att överensstämmelsen över huvud taget är tillfredsställande i synnerhet vid högre värmegrader, där differenserna äro rätt små. Det förefaller dock som om vid lägre temperaturer de experimentellt erhållna diffusionskoefficienterna skulle något överstiga de beräknade. Vid kaliumklorid var förhållandet det motsatta. Tills vidare kan härav ingen bestämd slutsats dragas angående temperaturkoefficientens beroende av värmegraden och substansens beskaffenhet, ty dessa förberedande försök voro av mera kvalitativ art och nämnda olikheter kunna helt och hållet bero av tillfälliga större försöksfel. Man finner ock av kolumnen α′ att de av k′-värdena beräknade temperaturkoefficienterna variera mycket starkt från 0,036—0,030, beroende av vilka diffusionskoefficientvärden som kombinerats med varandra. Så t. ex. måste k′ för 14,6° och 1-n lösning vara för stort, emedan α′ vid alla kombinationer med detta tal utfallit under medelvärdet. Även 0,440 för 29,4° förefaller att vara för stort, vilket ock framgår av en jämförelse med motsvarande diffusionskoefficient för 28,7° o. s. v. Medeltemperaturkoefficienten blir dock 0,033.

Om ock de nu utförda försöken sålunda ej kunnat besvara frågorna om diffusionstemperaturkoefficientens beroende av värmegraden och av diffusionskoefficienten själv, av det diffunderande ämnets beskaffenhet, dess koncentration o. s. v., framgår det dock av försöksresultaten, att diffusionsbestämningar kunna utföras i termostat med ungefär samma grad av noggrannhet, som erhållits vid tidigare experiment i rum med s. k. konstant temperatur. Framtida undersökningar få visa huruvida det är möjligt att med de hittills använda metoderna och apparaterna göra dem med så stor precision att de här framställda spörsmålen helt eller åtminstone delvis kunna lösas.

LÄMPÖKEMIALLISIA HAVAINTOJA.

VÄINÖ I. SIHVONEN.

Lämpökemialliset vakiot.

Reaktion vapauttama tai sitoma lämpömäärä ilmaisee yhdistelmässä ennen ja jälkeen reaktion vallinneiden sisäisten energiamäärien eron. Palamislämpöjen merkitys on otettava tältä kannalta. Kemiallisen yhdistyksen sisäinen energia esiintyy värähtelevien atomien voimasuhteissa.

Padoan (Atti R. Acc. L. 1918 *27* II 327) mukaan vastaa timantissa ja grafitissa kahden hiiliatomin välistä yksinkertaista hiilisidosta 0,021 Kal suuruinen sidosenergia. Tyydytetyissä hiilivedyissä on hiilisidoksen vahvuus keskimäärin 0,017 Kal ja hiilivetysidoksen arvo 0,063 Kal. Palamislämpöön verrattuna on kiteisen hiilen sidosenergia, 0,042 Kal gramma-atomille, niin vähäinen, että palaessa kehittyvän lämpöpaljouden, noin 94,6 Kal vakiotilavuudessa, täytyy olennaisesti johtua happimolekylin runsaasta sisäisestä energiasta. Palamislämmön suhteen voidaan senvuoksi otaksua kiteisen hiilen sisäinenkin energia nollan arvoiseksi.

Samoin suhtautuvat *von Weinbergin* (Kinet. Stereoch. d. Kohlenstoffverb. 1914, 7) mukaan tyydytetyt hiilivedyt. Palamislämmöt aiheutuvat vain hapen sisäisestä energiasta. Hiileen sidotun vedyn palaessa kehittyy 30,4 Kal. Vapaan vetymolin palamislämpö on 18°:ssa ja vakiotilavuudessa noin 67,6 Kal ollen atomille 3,4 Kal enemmän kuin sidotun vedyn. Lisäys vastaa vetykaasun sisäistä energiaa. Palamistulos veden sisäinen energia on hyvin pieni. Senvuoksi vertaa *von Weinberg* muiden yhdistysten sisäisiä energioita siihen. Sidotun vedyn palamislämmöstä seuraa, että happimolin sisäinen energia on 121,6 Kal.

Toisen palamistuloksen, hiilihapon, sisäinen energia on silloin 27,0 Kal veden suhteen.

Vakiotilavuudessa ja 18°:ssa määrättyjen palamislämpöjen vertailu osottaa, että atomivärähdysten lisääntyessä yhdistyksen sisäinen energia kasvaa, kun tyydytetyn hiilivedyn vetyatomeja poistetaan tai korvataan hapella. Hiilen kaksoissidoksen palaessa vapautuu normalisen palamislämmön lisäksi 30,4 Kal suuruinen sisäinen energia. Alkoholisen hydroksylin oma energia on 16,9 Kal. Alkoholin syntyessä antaa sitoutuva happiatomi vain 43,9 Kal lämpönä. Samoin kuin hiilidioksidin on karbonyliryhmän ja karboksylin sisäinen energia 27,0 Kal. Hiilimonoksidissa vastaa hiilen kahta tyydyttämätöntä valenssia 6,8 Kal suuruinen lisäenergia, joten sen sisäinen energia on 33,8 Kal. Hiilimonoksidin muodostuessa on lämpönä kehittynyt 27,0 Kal. Sen palamislämpö on vakiotilavuudessa siis 67,6 Kal.

Tapauksissa, joissa molekylin eri atomiryhmien atomit eivät ole erityisessä vuorovaikutuksessa keskenään, pitävät näiden arvojen avulla lasketut palamislämmöt hyvin yhtä kokeellisten kanssa, kuten *von Weinbergin* lukuisat esimerkit osottavat. Yksihiilisen atomiryhmän vetymäärän, happipitoisuuden ja sisäisen energian perusteella voidaan määrätä sen lämpökemiallinen vakio, joita yhteenlaskemalla molekylin palamislämpö saadaan. Ryhmän $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ lämpökemiallinen vakio on edellisen mukaan 125,0 Kal, yhden kaksoissidoksella varustetun hiiliatomin $\overset{|}{\underset{|}{C}}=$ 109,8 Kal, ryhmän $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-H$ 81,1 Kal, karbonylin $\overset{|}{\underset{|}{C}}=O$ 60,8 Kal ja karboksylin $-\overset{|}{\underset{|}{C}}O_2H$ vakio 30,4 Kal. Esim. etylenglykolin palamislämmöksi saadaan laskemalla 283,8 Kal kokeellisen arvon ollessa 283,4 Kal.

Veden elektrolysi.

von Weinbergin määräämiä sisäisen energian arvoja voidaan menestyksellä sovelluttaa erilaisiin tapauksiin. Arvoista huomataan, että ne ovat lähellä 3,4 olevan luvun kerrannaisia. Yhtäpitävimmät tulokset antaa luku 3,379. Merkitään se kirjaimella e. Happimolin sisäinen energia on 36 · e, vetymolin 2 · e. Arvo e on lämpötilan funktio.

Vetyjonin syntymislämpö on 0 Kal. Joninkin sisäinen energia on siis 3,4 Kal, mikä esiintyy värähtelynä muiden jonien suhteen. Veden dissosiatiolämpö on 18°:ssa lähinnä 4 · e = 13,5 Kal. Siitä seuraa että hydroksylijonin sisäinen energia on 10,1 Kal.

Kemiallisissa reaktioissa esiintyvät elektronit vain välittäjinä eivätkä yhdy vapaiden tyydyttämättömien atomien kanssa kiinteiksi ja lämpökemiallisilla reaktioilla määriteltäviksi tyydytetyiksi yhdistyksiksi. Hydratoituneen jonin sähköinen energia on jakautunut jonia ympäröivien vesimolekylien kesken. Yksiatominen joni on lämpökemiallisesti yhtä tyydyttämätön kuin purkautunut atomi, ja sen sisäinen energia on yhtä suuri kuin vapaan tyydyttämättömän atomin. Vapaan atomin lämpökemiallinen energia esiintyy juuri sen kemiallisena tyydyttämättömyytenä eli voimana, jolla atomi ottaa osaa reaktioon tai värähtelee sitä ympäröivässä atomiyhdistelmässä. Atomissa itsessään ollen on tämä voima reaktion laadusta riippumaton. Reaktion muutoslämmön määräävät sekä komponenttien että syntyvän yhdistyksen sisäiset energiamäärät. Yksiarvoisen vetyjonin sisäinen energia on 3,4 Kal. *m-arvoisen tyydyttämättömän atomin sisäinen energia on* m kertaa niin suuri, siis *m · e Kal.* Kaksiarvoisen hiiliatomin energia on 6,8 Kal suurempi kuin neliarvoisen. *Arvo e vastaa yhden vapaan valenssin kemiallista affinitetia.*

Veden elektrolysissä kehittyy katodisesti vetyä ja anodisesti happea. Helpoimmin purkautuvat vety- ja kaksiarvoiset happijonit. Atomisen hapen sisäinen energia on 6,8 Kal. Yksi faraday kulettaa mukanaan yhden vety- ja puolen happijonia. Jos happi säilyisi anodissa atomisessa tilassa eikä olisi polarisoitumista eikä liuoksen sisäistä kitkaa, toimisi kammio ilman muutoslämpöä. Palautuvaa jonireaktiota vastaava hajaantumiskohta on *Thomsonin* kaavan mukaan $-6{,}8:23{,}07 = -0{,}29$ volttia. Koska alkalistenkin liuosten happijonikonsentratio on äärettömän pieni ja anodiset reaktiot heti kohottavat jännitystä, ei tämä hajaantumiskohta ole huomattavissa.

Todellisuudessa purkautuu anodissa olennaisesti vain hydroksylijoneja. Koska hydroksylijonin sisäinen energia on 6,8 Kal suurempi kuin puolen happijonin, suorittaa yksi faraday vettä dissosioidessaan kaksi kertaa niin suuren sähköisen työn kuin

edellisessä tapauksessa. Jos purkautuneet hydroksylit olisivat kemiallisesti tyydytetyt ja säilyisivät sellaisinaan, olisi hajaantumisjännitys siis $-0{,}59$ volttia. Anodissa hydroksylit yhtyvät keskenään vedeksi ja atomiseksi hapeksi, jolloin jokaiselta hydroksyliltä kehittyisi 6,8 Kal lämpöä, elleivät happiatomit muodostaisi energiarikkaita yhdistyksiä. Kun happikonsentratio on hyvin pieni, yhtyvät happiatomit ensin luultavasti purkautuneiden hydroksylien kanssa vetyperoksidin purkautuneiksi yksiarvoisiksi anioneiksi. Tämä reaktio on yhdelle faradaylle hiukan endotermisempi kuin molarisen hapen syntyminen. Jätevirran virtajännityskäyrässä on heikko mutka kohdalla, jossa vetyperoksidin anionit alkavat muodostua. Happiatomeiksi ja vedeksi yhtyvät purkautuneet hydroksylit keskenänsä eksotermisesti ja hyvin helposti, mutta sensijaan endotermisesti ja erittäin vaikeasti suorastaan vetyperoksidiksi.

Berthelot'n (Chem.—Kal. 1917)määräämä liuenneen vetyperoksidin syntymislämpö vety- ja happikaasusta on 47,3 Kal. Senmukaan on vetyperoksidin sisäinen energia 81,1 Kal. Vetyperoksidin ensimäisen dissosiatiovakion K arvoksi on *Joyner* (Z. anorg. Ch. 1912 *77* 103) saanut 18°:ssa arvon $2 \cdot 10^{-12}$. Dissosiatioenergian kaavasta $D = 1{,}33 \cdot \log K$ Kal seuraa, että vetyperoksidin dissosiatiolämpö on lähinnä $5 \cdot e = 16{,}9$ Kal. Tästä arvosta ja vetyperoksidin sekä vetyjonin sisäisistä energioista johdetaan vetyperoksidin yksiarvoisen anionin sisäinen energia 94,6 Kal.

Anodissa syntyneet vetyperoksidin jonit vaeltavat varautuneina liuokseen ja neutralisoituvat vetyjonien kanssa katodissa. Ollen yksinkertainen jonireaktio tapahtuu neutralisoituminen kammiossa muutoslämmöttä aiheuttaen polarisatiota vastustavan virran, jonka sähköjännite on $-16{,}9 : 23{,}07 = -0{,}73$ volttia. *Mumm* (Z. ph. Ch. 1907 *59* 459) mainitsee veden elektrolysissä hajaantumiskohdan $-0{,}75$ volttia.

Kun elektrolysoivaa virtaa lisätään, kasvaa vetyperoksidin neutralisten anionien konsentratio. Purkautuneet hydroksylit alkavat määrätyltä jännityksen kohdalta hajottaa niitä, jolloin syntyy happimolekylejä ja vettä. Yhden happimolineljänneksen sisäinen energia on 20,3 Kal suurempi kuin yhden hydroksylin. Purkautuneet happiatomit eivät helposti yhdy suoraan happimolekyleiksi (vrt. *van Laar,* Lehrb. theor. Elch. 1907, 161).

Syntyneet ja vielä liuoksessa olevat happimolekylit jonisoituvat toisen siteen katketessa (vrt. *Nernst*, Lehrb. theor. Ch. 1913, 722) ja neutralisoituvat katodissa vetyperoksidiksi. Sisäisistä energioista lasketaan jonireaktion muutoslämmöksi 47,3 Kal. Sitä vastaa sähköjännite —1,03 volttia. Kokeellisesti on jännityksellä —1,06 volttia huomattu jätevirran huomattavasti vahvistuvan. *Richarz* ja *Lonnes* (Z. ph. Ch. 1896 *20* 145) osottivat että anodijännityksellä —1,1 volttia vetyelektrodin suhteen kuluu laimean rikkihapon elektrolysissä suurin osa sinänsä sangen pienestä virrasta vetyperoksidin muodostumiseen.

Polarisoivan virran jännitystä edelleen lisättäessä kasvaa hydroksylien ja happiatomien sekä jonisoituneiden ja neutralisten happimolekylien konsentratio. Veden sisäisen paineen vaikutuksesta tiivistyvät anodissa hydroksylijoneista syntyneet ja kaksiarvoisiksi jonisoituneet happimolekylit keskenänsä kaksiarvoisiksi otsonijoneiksi. Anodijännityksen kohotessa on happikonsentratio lopulta niin suuri, että kaasunmuodostus alkaa. Aluksi sisältää kaasu vain kestäviä happimolekylejä. Otsonijoneja on liuoksessa sentään siksi paljon, että ne määräävät syntyvän räjähdyskaasusähköparin sähköjännitteen. Yleensä seuraa sähköjännite korkeinta muutoslämpöä vastaavaa reaktiota, ellei reaktio ole pääreaktioon verrattuna huomaamattoman heikko.

Happikaasusta muodostuvan otsonimolin syntymislämmön perusteella on sen sisäinen energia $63 \cdot e = 212{,}9$ Kal eli $^7/_4$ happimolin arvosta. Kahden otsonimolin syntyessä kolmesta happimolista kuluu 60,8 Kal lämpöä. Happimolekyleistä tiivistyneet ja liuoksessa jonisoituneet kaksiarvoiset otsonijonit purkautuvat polarisation kestäessä anodissa jälleen ja kulkevat neutralisina liuokseen. Tätä happielektrodissa tapahtuvaa endotermistä reaktiota vastaa $+ 15{,}2 : 23{,}07 = + 0{,}66$ voltin jännitys. Liuoksessa olevat otsonimolekylit hapettavat veden vetyperoksidiksi vapauttaen samalla molarista happea. Reaktion yhtä faradayta vastaava muutoslämpö on + 5,2 Kal vastaten sähköenergiana — 0,23 volttia. Reaktio ei tule kuitenkaan kysymykseen kammion sähköjännitettä määrättäessä, sillä se ei ole suoranaisessa yhteydessä jonireaktioiden kanssa, vaan tapahtuu puhtaasti kemiallisesti liuoksessa. Mainittu energiamäärä kuluu kammion muutoslämpönä hukkaan, koska sen muut reaktiot

toimivat elektromotorisesti. Palautuvana sähköparina toimivan kammion lämpötilakertoin on 18°:ssa siis $-0{,}23 : 291 = -0{,}0008$. Sama lämpötilakertoin on *Akunoff*in (Z. Elch. 1900 *7* 354) mukaan kloriräjähdyskaasusähköparilla. — Liuoksessa syntynyt vetyperoksidi hapettaa elektrolysin kestäessä katodisesti purkautuneita vetyatomeja. Muutoslämpö on yhdelle peroksidimolille 87,9 Kal vastaten —1,90 voltin jännitystä. Tällä energialla menettävät vetyjonit varauksensa ja hapettuvat vedeksi.

Räjähdyskaasusähköpari suhtautuu aivan kuin kaksi sähköparia olisi kytketty sarjaan, nimittäin yhdistelmät happi—otsoni ja vetyperoksidi—vety, joita puhtaasti kemiallinen reaktio yhdistää. Kaasuparin sähköjännite on siis $+ 0{,}66 - 1{,}90 = -1{,}24$ volttia. Lämpöväittämänsä avulla on *Nernst* (Lehrb. theor. Ch. 776) laskenut saman arvon, —1,24 volttia. Että kaasuparin sähköjännite todellisuudessa on ainoastaan —1,15 volttia, perustuu *Nernst*in ja *Wartenberg*in (Z. ph. Ch. 1906 *56* 544) mukaan labilisen platinaoksidin anodiseen syntymiseen. Räjähdyskaasusähköparin reaktioista laskettuna on muutoslämpö vedyn ja hapen yhtyessä puoleksi moliksi vettä $23{,}07 \cdot (1{,}24 + 0{,}23) = 33{,}9$ Kal 18°:ssa ja vakiotilavuudessa vastaavan kokeellisen palamislämmön ollessa 33,8 Kal.

Vielä kaasun muodostuessakin on virtajännityskäyrässä mutkia. Ennenkuin happikaasu alkaa sileällä platina-anodilla huomattavasti kehittyä, kohoaa anodijännitys arvoon —1,68 volttia (vrt. *Foerster*, Elch. wässer. Lösgg. 1905, 184). Tämä on platinan anodinen ylijännitysarvo vetyelektrodin suhteen. Nikkelin ylijännitys on paljon alhaisempi. Anodinen ylijännitys vaikuttaa purkautuvan kaasun kokoomukseen ja reaktiokykyisyyteen liuoksessa. Mitä voimakkaammin anodimetalli vastustaa happikaasun purkautumista, sitä enemmän syntyy helposti hajaantuvia otsonimolekylejä ja sitä suuremmalla ponnella tunkeutuu liuennut anodikaasu katodia kohti. Kun kammion toimiessa sähköparina happikaasun seassa kovassa paineessa oleva aktivinen otsoni jonisoituneena hajaantuu liuokseen, suhtautuu se elektromotorisesti katodisen vedyn kanssa esiintyvän reaktion mukaan. Reaktio riippuu purkautuvaa kammiota jatkuvasti polarisoivan virran anodijännityksestä. Vain alhaisen anodijännityksen omaavan happielektrodin suhteen mitattu anodijänni-

tys ilmaisee todellisen ylijännitysarvon, joka perustuu yksinomaan kumpaisellakin elektrodilla kehittyvän happikaasun konsentratioeroon ja kokoomukseen riippumatta uudesta mahdollisesta reaktiosta vedyn kanssa.

Jos esim. otsonin paine liuokseen päin on niin suuri, että siitä jonisoituneet happimolekylit yhtyvät purkautuneen vedyn kanssa vähäisessäkin määrässä suorastaan vetyperoksidiksi, on sähköjännite —1,47 volttia. Tämän ylijännitysarvon ovat *Coehn* ja *Osaka* (Z. anorg. Ch. 1903 *34* 86) saaneet platinoidulle platinalle, raudalle ja likimain myös kuparille. Vielä konsentroidumman otsonin purkautuessa liuokseen saattavat siitä jonisoituneet happiatomit neutralisoida kukin kaksi vetyjonia. Sellaisen reaktion sähköjännite on sisäisistä energioista laskettuna —1,68 volttia, siis yhtä suuri kuin sileän platinan ylijännitysarvo. Että platinan pinnalla saattaa happikaasun kehittyessä olla runsaasti labilisia otsonimolekylejä, osottaa *Luther*in ja *Inglis*in (Z. ph. Ch. 1903 *43* 203) määräämä otsonisoidun hapen jännitys vetyelektrodin suhteen, mikä on —1,69 volttia.

Rikkihappoliuoksen elektrolysissä esiintyy platinaelektrodeja käyttäen kohdalla —1,95 volttia uusi mutka. On mahdollista, että sillä kohdalla kaksiarvoiset sulfatijonit alkavat purkautua, kuten *Le Blanc* (Lehrb. Elch. 1914, 326) otaksuu, mutta luultavasti syntyy anodissa samalla kohdalla välituloksena myöskin vetyperoksidia kahden purkautuneen hydroksylin keskenänsä yhtyessä. Vetyperoksidin jännitys vedyn suhteen on muutoslämmöstä laskettuna —1,90 volttia. Anodisen vetyperoksidin on *Riesenfeld* (Berl. Ber. 1909 *42* 2977) saanut säilymään huomattavassa määrässä elektrolysoimalla kalilipeätä alhaisessa lämpötilassa.

Kun jännitystä vieläkin lisätään, saattaa virtajännityskäyrässä esiintyä uusia mutkia elektrolytin vaikeasti purkautuvien jonien vapautuessa sähköisistä varauksistaan. Jännityksen kohotessa kasvaa happikaasun otsonipitoisuus. Hyvin korkealla virrantiheydellä ja erikoisella anodijäähdytyksellä *Fischer* ja *Massenez* (Z. anorg. Ch. 1907 *52* 202) saivat rikkihapon elektrolysissä sileällä platinakärjellä lähes kolmanneksen anodikaasun painosta otsonina.

Että katodisella vedyllä on vain yksi hajaantumiskohta, johtuu sen yksiarvoisuudesta.

Organisten suolojen sisäiset energiat.

Jos organisessa yhdistyksessä molekylin eri atomiryhmien atomit ovat valenssikenttäänsä hajottamalla vuorovaikutuksessa keskenään, ei palamislämpöä voida enää yksinkertaisesti laskea ryhmien lämpökemiallisista vakioista. Jokaisen hiili—vety—happi-yhdistyksen suhteen pitää kuitenkin paikkansa yhtälö

$$Q - E = 94{,}6 \cdot n_C + 30{,}4 \cdot n_H - 60{,}8 \cdot n_O$$

$$\text{eli } Q - E = 121{,}6 \cdot n_{O_2} - 27{,}0 \cdot n_C$$

$$\text{ja } E = x \cdot e.$$

Q merkitsee isoissa kalorioissa yhdistyksen palamislämpöä vakiotilavuudessa, E sen sisäistä energiaa, joka otetaan arvon e kokonaiskerrannaisena, n_C, n_H ja n_O yhdistyksessä olevien atomimerkkejä vastaavien atomien lukumäärää sekä n_{O_2} palamiseen kuluvia happimoleja.

Näiden lämpökemiallisten yhtälöiden sisältö ymmärretään edellisen nojalla ilman lähempää johtoa. Kun tunnetaan yhdistyksen palamislämpö vakiopaineessa, muutetaan se ensin yhtälöllä

$$Q_P - Q_V = 0{,}6 \cdot (n_K + n_{O_2} - n_C)$$

vakiotilavuudelle; n_K on mahdollisen kaasumaisen yhdistyksen molimäärä = yksi moli. Arvo Q_V sijoitetaan jompaankumpaan palamislämmön yhtälöön, jolloin saadaan arvo E. Luku x on kokonainen luku. Sen mukaan määrätään yhdistyksen kokeellista arvoa likellä oleva sisäinen energia E ja tämän avulla taas yhdistyksen laskettu palamislämpö Q. Lasketut arvot eroavat kokeellisista pienemmällä erällä kuin $\frac{e}{2} = 1{,}7$ Kal.

Organinen happo palaa hiilihapoksi ja vedeksi. Organisen suolan palamislämpö määrätään suolan palaessa karbonatiksi ja vedeksi hapen ja emäksen läsnäollessa. Kun hiilidioksidin neutralisoitumislämpö kiinteän metallihydroksidin kanssa on vakiotilavuudessa N_{CO_2} ja vapaan hapon neutralisoitumislämpö N, on suolan palamislämpö yhdelle happomolille

$$Q_{Me} = Q + N_{CO_2} \cdot n_C - N,$$

jossa Q on hapon palamislämpö vakiotilavuudessa.

Arvo N_{CO_2} saadaan taulukoista hiilidioksidin ja metallioksidin sekä metallioksidin ja vesimolin välisten reaktiolämpöjen vakiotilavuudelle määrättynä erona. Kun happomolin liukenemislämpö on L, metallihydroksidin $L_{Me\,OH}$ ja suolan liukenemislämpö L_{Me} sekä hapon neutralisoitumislämpö laimeassa vesiliuoksessa N_L, on

$$N = L + L_{Me\,OH} \cdot n_{Me} + N_L - L_{Me},$$

jossa n_{Me} on suolan metalliatomimäärä yhdelle molille happoa. Jos arvot Q, N_{CO_2} ja N otetaan arvon e kerrannaisina, saadaan suolan teoretinen palamislämpö Q_{Me}. Mahdollisten suurempien virheellisyyksien välttämiseksi on ainakin arvo N_{CO_2} otettava laskuissa teoretisena. Kokeellisten likiarvojen laskemisessa on käytetty *Landolt-Börnsteinin* taulukoita (1912) ja saksalaista kemistikalenteria (1917).

Suolan syntyessä saattaa anionin sisäinen energia muuttua. Neutralisoimisessa vapautuu hydroksidin sisäinen energia $E_{Me\,OH}$, jolloin osa molempien komponenttien yhteistä energiaa kehittyy neutralisoitumislämpönä. Senvuoksi on suolan sisäinen energia

$$E_{Me} = E + E_{Me\,OH} \cdot n_{Me} - N,$$

jossa E on hapon sisäinen energia. Kun arvot E, $E_{Me\,OH}$ ja N otetaan teoretisina likiarvoina, saadaan suolan teoretinen arvo E_{Me}.

Kun arvosta Q_{Me} vähennetään E_{Me} saadaan yhtälön Q—E avulla

$$Q_{Me} - E_{Me} = 121{,}6 \cdot n_{O_2} + (N_{CO_2} - 27{,}0) \cdot n_C - E_{Me\,OH} \cdot n_{Me}.$$

Yhtälö johdetaan myös yleisestä palamisyhtälöstä

$$Q_{Me} - E_{Me} = 121{,}6 \cdot n_{O_2} + E_{Me\,OH} \cdot n_{Me\,OH} - E_{Me_2CO_3} \cdot n_C$$

ottamalla huomioon, että karbonatin sisäinen energia on

$$E_{Me_2CO_3} = 27{,}0 + 2\,E_{Me\,OH} - N_{CO_2}$$

ja että suolan palaessa kuluva hydroksidimäärä on

$$n_{Me\,OH} = 2 \cdot n_C - n_{Me}.$$

Yhtälössä E_{Me} esiintyvä hydroksidin sisäinen energia lasketaan hydroksidin liukenemislämmöstä. Kun hydroksidiliuoksen sisäinen energia on E_L, on

$$E_{Me\,OH} = E_L + L_{Me\,OH}.$$

Hyvin laimeassa vesiliuoksessa ovat voimakkaasti jonisoituvat hydroksidit dissosioituneet melkein kokonaan m-arvoisiksi metallijoneiksi ja m kertaa niin suureksi määräksi hydroksylijoneja. Koska m-valenssisen tyydyttämättömän metalliatomin tai jonin E on m · e ja hydroksylijonin E 10,1 Kal, on

$$E_{Me\,OH} = 13{,}5 \cdot m + L_{Me\,OH}.$$

Tämä yhtälö pitää paikkansa alkaleihin ja maa-alkaleihin nähden.

Jos hydroksidi on kuten sinkki- tai manganihydroksidi liukenematon veteen, määrätään $E_{Me\,OH}$ neutralisoitumislämpönä $N_{CH_2O_2}$ muurahaishapon suhteen. Muurahaishapon sisäinen energia on lähinnä 27,0 Kal. Sama arvo saadaan alkali- ja maa-alkaliformiateillekin yhtä happomolia kohti, joten arvo 27,0 Kal on todennäköisesti formiatikarboksylin sisäisen energian vakinainen arvo. Muurahaishapon neutralisoitumisyhtälöstä seuraa silloin, että

$$E_{Me\,OH} = N_{CH_2O_2}.$$

Hiiliyhdistyksen liuetessa irtautuvat molekylit toisistaan veden vaikutuksesta. Yhdistyksen sisäinen energia saattaa silloin muuttua. Joko vaimenevat vapaasti värähtelevien atomiryhmien sisäiset liikkeet lämmön kehittyessä tai laukeavat molekylien energiaköyhät sisäiset tiivistykset lämmön sitoutuessa. Lisäksi esiintyvät reaktiot veden kanssa ja jonisoituminen. Dissosioitumislämpö on arvoon e verrattuna yleensä melkoisen pieni, ja suuri osa siitäkin vastaa muutoksia jonien sisäisessä rakenteessa niiden toisistaan erotessa. Yhdistyksen liuetessa 200 moliin vettä kuluu laajenemisen vuoksi lämpöä vain 0,1 Kal.

Kun epäelektrolytin tai hyvin heikosti dissosioituvan organisen hapon liukenemislämpö on L, on yhdistyksen sisäinen energia liuoksessa

$$E_L = E - L.$$

Yksiemäksisen organisen hapon voimakkaasti dissosioituvan suolan ja likimain myös kaksiemäksisen hapon happamen alkalisuolan laimeassa vesiliuoksessa esiintyy suurin osa happoa yksiarvoisena anionina. Koska yksiarvoinen kationi sitoo 3,4 Kal, on anionin sisäinen energia

$$E_A = E - 3{,}4 - L.$$

Kun tunnetaan jonkun metallin arvot N_{CO_2} ja $E_{Me\,OH}$, voidaan arvojen Q, E ja N avulla laskea tutkittavan suolan palamislämpö ja sisäinen energia. Mainittujen arvojen lisäksi asetetaan tähän muutamien metallihydroksidien kokeelliset liukenemislämmöt, jotka tulevat yhtälössä N kysymykseen, sekä karbonatien E-arvot ja kokeellista N-arvoa käyttämällä saatu formiatien sisäinen energia. Arvot ovat yhdelle molille yhdistystä ja formiateissa yhdelle molille muurahaishappoa.

	Na	K	Ca	Sr	Ba	Zn	Mn
N_{CO_2}	40,5	43,9	30,4	37,2	40,5	16,9	16,9
$E_{Me\,OH}$	23,7	27,0	30,4	37,2	40,5	13,5	16,9
$L_{Me\,OH}$	9,8	12,5	3,0	10,1	12,3	—	—
$E_{Me_2\,CO_3}$	33,8	37,2	27,0	27,0	27,0	23,7	27,0
$E_{Me\,CHO_2}$	26,9	27,1	27,7	27,7	26,4	26,6	26,8

Karbonatien energiamääräykset ovat suoritetut kiteisten maa-alkali- ja amorfisten sinkki- ja manganikarbonatien suhteen. Kalsium-, strontium- ja manganikarbonatien kiteiset muodot ovat sisäiseltä energialtaan hiukan pienemmät kuin amorfiset. Kiteiden syntyessä tapahtuu sisäisiä eksotermisiä tiivistyksiä.

Maa-alkalikarbonateissa on kaksiarvoinen metalliatomi yhtynyt yhdellä valenssilla kumpaankin karboksylin happiatomiin. Sellaisessa neliatomisessa renkaassa määrää sulettu rengas yhdistelmän värähtelyt ja sisäisen energian. Senvuoksi on kaikkien maa-alkalikarbonatien E 27,0 Kal. Toisin suhtautuvat hydroksidien vapaasti värähtelevät atomit. Metallin atomipainon kasvaessa lisääntyy yhdistyksen sisäinen energia arvolla 6,8 Kal kalsiumista strontiumiin ja arvolla 3,4 Kal strontiumista bariumiin. Myöskin vedettömät oksidit suhtautuvat samoin. Oksidien hydratisoitumislämpö on 16,9 Kal.

Sekä kaliumhydroksidin että -karbonatin sisäinen energia on 3,4 Kal suurempi kuin vastaavan natriumyhdistyksen. Yksiarvoisen metallin karbonatissa värähtelee vain toinen metalliatomi karboksylin molempien happiatomien välillä toisen heilahdellessa vapaasti hydroksylihapen päässä. Karboksyliryhmän sisäisen energian määrää sulettu puolivalensseja sisältävä neliatominen värähdyspiiri. Hydroksyliryhmän arvoon E vaikuttaa atomipaino.

*Hantzsch*in (Z. Elch. 1918 *24* 201) mukaan värähtelee organisten happojen karboksylissä vetyatomi molempien happiatomien välillä. Värähdyspiiri voidaan esittää kaavalla, jossa kumpainenkin happiatomi on yhtynyt puolella esim. pilkutetulla valenssilla vetyatomiin ja puolellatoista valenssilla, esitettynä siis yhdellä jatkuvalla ja yhdellä pilkutetulla viivalla, hiiliatomiin. *Stark*in (Elektriz. im chem. Atom 1915) teorian mukaisesti vastaa puolta valenssisidosta yksi kahden atomin välillä värähtelevä valenssi-elektroni. Karboksylin värähdyspiirin sisäinen energia on hapoilla ja myöskin, kuten formiatien E-arvo osottaa, suoloilla 27,0 Kal. Vain tapauksissa, joissa molekylin sisäinen värähtely avaa karboksylirenkaan tai joissa karboksylirengas on jatkuvan sisäisen tiivistyksen tähden joutunut useampilokeroisen rengasyhdistelmän osaksi, muuttuu sen sisäinen energia.

Liukenemislämmön perusteella on hyvin heikosti dissosioituneen muurahaishappoliuoksenkin sisäinen energia 27,0 Kal. Formiatien yleensä sangen vähäisistä liukenemislämmöistä lasketaan formiatijonin E-arvoksi 23,7 Kal. Tämä on negativisesti varautuneen ja hydratisoituneen kolmiatomisen karboksylin sisäinen energia. Karboksylijonin värähdyspiirille antavat natriumbutyrati ja -valerianati saman arvon.

Poikkeuksen tekevät sinkki- ja manganiformiatit. Niistä saadaan otaksutulle formiatijonille hiukan alempi E-arvo. Koska näillä heikosti elektronegativisilla metalleilla on vähäinen taipumus emäksisten suolojen muodostamiseen, on hyvin luultavaa, ettei sinkki- ja manganiformiatin liuoksissa esiinny runsaasti formiatijoneja, vaan sensijaan kylläkin emäksistä formiatia ja muurahaishappoa dissosioitumattoman diformiatin ohella. Emäksisen suolan sisäinen energia lienee yhdelle molille hap-

poa alempi kuin normalisen. Samoin kuin formiati suhtautuvat sinkki- ja manganiasetati sekä -glykolati liuoksessa. Kiinteiden suolojen sisäiset energiat ovat normaliset.

Sinkki- ja manganihydroksidilla sekä sinkkikarbonatilla on huomattavan pieni sisäinen energia. Tässäkin ilmenee metallien elektronegativisuus. Mainituissa hydroksideissa on metallin sidos hapen kanssa heikosti värähtelevä ja niin kiinteä, ettei hydroksidi emästen tavalla jonisoituen liukene veteen, vaan esiintyypä sinkkihydroksidi alkaliliuoksessa heikkona happonakin johtuen vetyatomien lisääntyneestä liikkuvaisuudesta. Vaikka manganin atomipaino on vähän pienempi kuin sinkin, on kaksiarvoisen manganihydroksidin E-arvo 3,4 Kal suurempi kuin sinkkihydroksidin. Se johtuu manganin tyydyttämättömästä ja sangen reaktiokykyisestä kolmannesta valenssista. Samasta syystä on manganikarbonatin E suurempi kuin sinkkikarbonatin. Kumpaisessakin yhdistyksessä lienee metalliatomi yhtynyt kaikkiin kolmeen happiatomiin, yhteen yhdellä kokonaisella ja muihin kahdella puolivalenssilla. Siten tiivistyneen kaksoisrenkaan varsinainen sisäinen energia on 23,7 Kal. *Weinberg*in (Kinet. Strch. 10) mukaan ottavat tyydyttämättömätkin valenssit vuorotellen osaa sidoksiin atomin pyörähdysenergian lisääntyessä. Manganikarbonatissa manganin kaksi kokovalenssia sitoo vuorotellen yhden happiatomin.

Huomattavan pieni sisäinen energia on alkalibikarbonateilla, nimittäin 20,3 Kal. Mahdollisesti esiintyy myöhemmin selitettävistä syistä tässäkin molekylissä kaksoisrengas, jolloin kummassakin lokerossa on neljä atomia. Hiili- ja yksi happiatomi ovat molempien värähdyspiirien välisenä siltana. Samallainen kaksoisrengas lienee veteen liuotetun hiilidioksidin hydratisoituneessa molekylissä, jonka sisäinen energia on liukenemislämmön perusteella lähimmin 20,3 Kal. Hiilihapon tässä muodossa ottavat molemmat vetyatomit puolivalensseillaan osaa renkaan muodostukseen.

Normalisen karboksylin mukaan olisi etikkahapon E 27,0 Kal. Todellisuudessa se on 20,3 Kal karboksylin avautuessa tapahtuneen kaksoisrengastiivistyksen vuoksi, jolloin hiiliatomit ovat siltana kahden atomirakenteensa puolesta toisiinsa tasasuhtaisen lokeron välissä. Asetatien sisäinen energia on

vähän suurempi ollen kaikilla suoloilla 23,7 Kal happomolille. Kiinteän suolan molekyleissä vallinnee epäsuhtainen kaksoisrengas, jonka toisena lokerona on karboksyli. Asetatijonin sisäinen energia on 16,9 Kal, siis 3,4 Kal pienempi kuin etikkahapon, jonka rakennetta joni todennäköisesti seuraa.

Glykolihapon sisäinen energia on 37,2 Kal. Yksihiilisten atomiryhmien perusteella lasketaan arvo 43,9 Kal. Tässä hapossa atomit ovat luultavasti sulkeutuneet kolmirenkaaksi. Alkali- ja maa-alkaliglykolateista saadaan glykolatijonin arvoksi samoin 37,2 Kal. Hapon liuetessa vapautuu alkoholinen hydroksyli endotermisesti rengassidoksestaan, jolloin jälelle jää asetateissa oleva kaksoisrengas. Liuenneen dissosioitumattoman glykolihapon E on liukenemislämmöstä $23{,}7 + 16{,}9 = 40{,}5$ Kal. Karboksylin jonisoituessa poistuu anionista 3,4 Kal.

Glyoksylihapossa esiintyy myös asetatin kaksoisrengas. Koska siinä on lisäksi kaksi vapaata alkoholiryhmää, on sen sisäinen energia $23{,}7 + 2 \cdot 16{,}9 = 57{,}4$ Kal. Tämä arvo on sekä hapolla että alkali- ja maa-alkalisuoloilla, vieläpä anionillakin, jossa molekylin sisäinen tiivistys on täydellisesti lauennut. Anionin rakennetta vastaavasti on liuenneen dissosioitumattoman hapon E 60,8 Kal.

Tartronihapossa esiintyy glykolihapon kolmirengas. Sen sisäinen energia on $37{,}2 + 27{,}0 = 64{,}2$ Kal. Hapansuolasta dissosioituneessa yksiarvoisessa anionissa on taas glykolatijonin asetatirengas sisäisen energian ollessa 64,2 Kal. Vapaan viinihappomolekylin asetatirengaskin avautuu niinkuin glyoksylihapon anionissa yksiarvoisessa tartratijonissa, jonka E on liuotettujen happamien alkalisuolojen mukaan 84,5 Kal. Anionia vastaavasti on liuenneen viinihapon sisäinen energia 87,9 Kal. Sama energia on myös kiinteissä neutralisissa alkalitartrateissa, joissa karboksylit ja alkoholiryhmät värähtelevät siis vaimentamattomina.

Kiinteän oksalihapon sisäinen energia on kahden karboksylin E-arvon summa, 54,1 Kal. Sekä oksali- että tartroni- ja etenkin viinihapon kiinteän happamen kaliumsuolan sisäinen energia on pienempi kuin vastaavan natriumsuolan, josta on seurauksena kaliumyhdistyksen tavattoman korkea endoterminen liukenemislämpö. Koska rakenteeltaan tasasuhtaisten neu-

tralisten kaliumsuolojen sisäinen energia on sama kuin natriumsuolojen, esiintynee hapansuoloissa voimakkaita tiivistyksiä värähtelevän atomiketjun karboksylivedyn puoleisessa päässä sisäisen energian jakaantumiseksi mahdollisimman suhteellisesti ketjun painoon nähden.

Hiiliyhdistysten sisäiset tiivistykset.

Karboksylin sisäinen energia on 27,0 Kal. Kun karboksyli esitetään neliatomisena värähdyspiirinä, on toisen happiatomin sisäisen energian arvona 13,5 Kal atomin yhtyessä puolella valenssilla vety- ja puolellatoista hiiliatomiin. Tämä energia jakautuu hiilen, hapen ja vedyn kesken.

Myöskin karbonyliryhmän sisäinen energia on 27,0 Kal. Tämä arvo pitää paikkansa etupäässä pitempien hiiliketjujen ja yleensä aldehydiliuosten suhteen. Useiden yksinkertaisten vapaiden aldehydien E-arvo on 30,4 Kal. Näiden yhdistysten energianlisäys lienee yhteydessä enolisoitumisen kanssa. Silloin muodostuu neliatominen poikkeuksellisesti energiarikkaampi värähdyspiiri, jossa happiatomi ja karbonyliryhmän viereinen hiiliatomi ovat kumpikin puolella valenssilla yhtyneet yhteen aldehydiryhmän läheiseen vetyatomiin ja puolellatoista karbonylihiileen. Värähdyspiirin toisena puolena on karboksylin puolikas. Happea vastapäätä värähtelevän hiiliatomin arvoksi jää 16,9 Kal, mikä energia jakautuu osaksi vety- ja toiselle hiiliatomille. Ero 16,9 — 13,5 = 3,4 Kal on myöskin siteiden $\overset{|}{\underset{|}{C}}{=}\overset{|}{\underset{|}{C}}$ ja $\overset{|}{\underset{|}{C}}{=}O$ energiaero.

Arvon 30,4 Kal mukaan laskettu palamislämpö on asetaldehydillä 280,4 Kal, propionaldehydillä 435,8 Kal ja aldolilla 547,3 Kal. Vastaavat kokeelliset arvot ovat vakiotilavuudessa 279,1 Kal, 434,2 Kal ja 546,3 Kal.

Kun kaksi värähtelevää atomiryhmää tai -rengasta liittyy välittömästi toisiinsa, vähenee yhdistelmän kokonaisenergia. Esimerkiksi vapaan karbonyliryhmän sisäinen energia on yhtä suuri kuin hiilidioksidin, jossa hiiliatomi toimii vain välittäjänä tahdissa värähtelevien happiatomien välillä.

Yksinkertaisimman ketonin, asetonin, sisäinen energia on ainoastaan 20,3 Kal. Se voidaan selittää värähtelevällä tasa-

suhtaisella kaksoisrenkaalla, jossa puoleksi avautunut karbonyliryhmä on siltana. Jos molekylin atomit voivat järjestyä sillan suhteen täysin symmetriseksi kaksoisrenkaaksi, jossa yksinkertaisen sidoksen omaavan sillan hiiliatomi on puolellatoista valenssilla yhtynyt neliatomisten lokeroiden kumpaankin hiili- tai happiatomiin ja sillan toinen atomi, happi tai hiili, puolella valenssilla samojen värähtelypiirien vetyatomeihin, on kaksoisrenkaan sisäinen energia säännöllisesti 20,3 Kal. Sellainen atomien laadun ja sidosten suhteen täysin tasasuhtainen rakenne on paitsi asetonilla myöskin etikkahapolla ja liuenneella hiilihapolla. Tämän mukaan on asetonin palamislämpö 425,7 Kal ja etikkahapon 209,5 Kal. Kokeelliset arvot ovat 426,7 Kal ja 209,6 Kal.

Samallaisena kuin etikkahapossa esiintyy värähtelevä kaksoisrengas malonihapon molekylissä, jossa sillan toiseen hiiliatomiin on etikkahapon kahden vetyatomin sijasta yhtynyt yksi karboksyli ja yksi vetyatomi. Malonihapon sisäinen energia on senvuoksi 20,3 + 27,0 = 47,3 Kal. — Maleinihapon molekylissä on kaksi sellaista kaksoisrengasta yhtynyt keskenään kaksinkertaisella hiilisidoksella. Maleinihapon sisäinen energia on sentähden 2 · 20,3 + 30,4 = 71,0 Kal. — Rengasrakenteesta laskettu malonihapon palamislämpö on 209,5 Kal ja maleinihapon 327,7 Kal. Kokeelliset arvot ovat 208,0 Kal ja 327,6 Kal.

Mainittujen happojen kaksoisrenkaan rakenne muuttuu yleensä suoloissa. Bikarbonateissa se vielä säilyy. Vaikka metalliatomi muuttaakin niiden molekylirakenteen epäsuhtaiseksi, ei sisäinen energia kuitenkaan muutu, koska värähtelevä metalliatomi on atomirungossa niin heikosti kiinni, ettei se vaikuta rungon sisäiseen energiaan enempää tässä kuin muurahaishapon karboksylissäkään.

Asetatijonissa esiintyy etikkahapon kaksoisrengas, jolla jonissa on 16,9 Kal suuruinen sisäinen energia. Toisellainen kaksoisrengas on sensijaan kiinteissä asetateissa. Koska vedyllä on suuri taipumus happeen, saattaa kaksoisrengas syntyä niinkin, että karboksylin viereiseen hiiliatomiin liittynyt vetyatomi irrottaa puolet hiilivalenssistaan ja suuntaa sen värähtelevän karboksylin toiseen happiatomiin, jolloin tämän

puolitoistakertainen sidos hiilen kanssa muuttuu yksinkertaiseksi samalla kuin molempien hiiliatomien välinen sidos lisääntyy puolella valenssilla. Kaksoisrenkaan atomirunko ei ole tasasuhtainen, vaan on siinä siltahiilen toisella puolella happiatomi ja toisella puolella erikoissidoksineen hiiliatomi.

Koska liuenneen hiilihappomolekylin E on 27,0 — 6,8 = 20,3 Kal, vaimentaa hiili- ja happiatomin muodostama silta molekylissä sillan molemmin puolin olevien puolikarboksylien värähtelyä arvolla 6,8 Kal. Tämä silta esiintyy asetatienkin kaksoisrenkaassa, jossa se aiheuttanee saman vaimennuksen. Sillan toisella puolella on karboksylin puolikas ja toisella osa enolisoituvien aldehydien värähdyspiiriä. Asetatien kaksoisrenkaan sisäinen energia on niin ollen 13,5 + 16,9 — 6,8 = 23,7 Kal. — Glyoksylihapon palamislämpö on asetatikaksoisrenkaan mukaan 125,0 Kal. Kokeellinen arvo on 126,1 Kal vakiotilavuudessa.

Kun karboksylin viereinen hiiliryhmä sisältää vetyatomin lisäksi alkoholisen hydroksylin, saattavat asetatirengas ja hydroksyli tiivistyä keskenään värähteleväksi kolmirenkaaksi, jolloin puolet hydroksylivedyn valenssista kohdistuu karboksylihiileen samalla kuin hydroksylihapen ja hiilen välinen sidos vahvistuu puolella valenssilla. Koska asetatirengas edelleenkin säilyy värähtelevänä kaksoisrenkaana, johon karboksylin puolikas on tullut lisäksi, on kolmirenkaan sisäinen energia 23,7 + 13,5 = 37,2 Kal.

Glykolihapon ja tartronihapon palamislämmöt ovat kolmirenkaan mukaan 165,6 Kal. Kokeelliset arvot ovat 166,4 Kal ja 166,5 Kal. — Kolmirenkaan ulkonevien värähdysneliöiden voidaan ajatella avaruudessa taipuneen eri puolille keskusneliön tasoa.

Jos karboksylin ja samoin karbonylin viereisessä ryhmässä ei ole yhtään hiileen sitoutunutta vetyatomia, ei sisäinen tiivistys happirikkaassakaan molekylissä ole karboksylirengasta lukuunottamatta yleensä mahdollinen. Hydratisoituneen mesoksalihapon palamislämpö on yksihiilisten ryhmien lämpökemiallisista vakioista laskettuna 128,5 Kal ja kokeellisesti 129,5 Kal. —

Molekylissä olevien atomien keskinäisen aseman ja tutkittavan yhdistyksen sisäisen energian sekä reaktiotulosten palamislämpöjen perusteella voidaan esimerkiksi suunnilleen päätellä, mitkä reaktiot milloinkin ovat mahdolliset, kun hiiliyhdistys elektrolytisesti hapetetaan erilaisissa koesuhteissa. Siten ovat muun muassa viinihapon lukuisat elektrolytiset reaktiot helposti selitettävissä. — Sisäisten energiain suhdetta atomien todelliseen avaruusjärjestykseen selvittäisivät varmaan ansiokkaasti röntgensädetutkimukset, joita hiiliyhdistysten alalla on toistaiseksi suoritettu sangen vähän.

Viipuri, 17 p. maalisk. 1920.

OM ANTAGONISTISK JONVERKAN.

Av WIDAR BRENNER.

Ju mer fysiologerna kommit underfund med att intet av dem ernått resultat vilar på fullt säker grund, såvida det ej framsprungit ur en tadelfri fysisk eller kemisk metodik, dess mer har också den biologiska forskningen vant sig vid att röra sig på dessa vetenskapers område. Och frukterna av dessa strövtåg ha varit betydande icke blott för fysiologin, utan man kan tryggt säga även för kemin och fysiken. Jag behöver blott erinra om de grundläggande undersökningar över det osmotiska trycket, vilka i rent botaniskt syfte på 1870-talet utfördes av växtfysiologins nyligen bortgångne främste man *Wilhelm Pfeffer*. Också i vår tid finnes det stora och viktiga områden av den fysikaliska kemin, t. ex. företeelserna vid gränsytor, men alldeles speciellt de hydrofila kolloidernas studium, där i forskningens främsta led stå biologer. De av dem vunna resultaten äro oftast av den art, att de utan vidare kunna skrivas den fysikaliska kemin till godo. Måhända kan det därför intressera även en läsekrets av kemister att få del av några erfarenheter, som gjorts på denna väg. Vi skola i det följande uppehålla oss vid de s. k. antagonistiska jonverkningarna.

Inom den medicinska fysiologin gjordes tidigt den erfarenheten, att ur sitt naturliga sammanhang lösgjorda vävnader, muskler etc. snabbt gingo förlorade, om de lades i rent, sterilt vatten. Den s. k. fysiologiska koksaltlösningen kunde visserligen väsentligen fördröja förfallet, men bibehöll ej häller den vävnaden vid normal funktionsförmåga. Helt annat var det, om till NaCl-lösningen fogats något KCl och $CaCl_2$. I en

sådan tresaltlösning höllo sig t. ex. muskler vid god kondition mycket länge. En lösning av 6,5—9,5 g NaCl, 0,2 g KCl och 0,2 g $CaCl_2$ per liter går under namn av Ringers lösning och har vidsträckt bruk inom djurfysiologin.

Den Ringerska lösningen användes länge i praktiken utan att någon gjorde klart för sig vari K- och Ca-salternas konserverande inflytande bestod. Man nöjde sig med att konstatera, att proportionerna salten emellan var ungefär densamma som i blodet. En annan djurfysiolog *Jaques Loeb* tillkommer äran av att till först hava upptagit frågan om olika salters inbördes verkan på levande plasma till målmedvetet studium.

Loebs klassiska experiment utfördes med äggen och embryonerna av en liten havsfisk Fundulus heteroclitus. I en ren NaCl-lösning av havsvattnets koncentration gingo dessa inom kort en säker undergång till mötes, men en ringa tillsats av någon tvåvärd eller trevärd metalls salt tillförsäkrade organismen liv och utveckling för längre eller kortare tid. Verksamma i detta avseende visade sig ett stort antal kationer, bland tvåvärda element Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Mn, Zn, Pb och UO_2, bland trevärda, vilka emellertid måste tillsättas i mycket små mängder, Al och Cr samt dessutom det fyrvärda Th. Loeb tänkte sig förklaringen till dessa experiment så, att Na å ena sidan, de flervärda kationerna å andra sidan förhindrade varandra att göra sitt koagulerande inflytande gällande på plasmakolloiderna. Han kallade det antagonistisk jonverkan; en lösning där två eller flere joner på detta sätt hålla varandra stången är en balanserad lösning.

Även botanisterna ha gjort talrika erfarenheter i samma stil. Så konstaterade *Benecke* att vissa alger, flyttade i starka lösningar av K-, Na-, Mg- och Fe-salter, snabbt dogo, men att en tillsats av Ca-salt höll dem länge vid liv. *Szücs* lyckades t. o. m. med små mängder Al-salt förtaga den för allt levande ödesdigra Cu-jonens giftighet. *Osterhout* utförde experiment med ett flertal växter, havs- och sötvattenalger, groddplantor etc. För alla fann han en balanserad lösning av havsvattnets sammansättning vara gynnsam, medan de togo obotlig skada i rena elektrolytlösningar. Sötvattenväxterna höllo sig lika bra i rent vatten som i en balanserad lösning. Av dessa och flere

andra undersökningar framgår, att en ren saltlösning alltid är skadlig. Det är uppenbart att t. ex. de fullständiga närsaltlösningar, som av botanisterna utproberats vid kulturförsök, äro balanserade lösningar, och att flere salters gynnsamma inverkan måhända bäst förklaras med en hänvisning till deras roll vid åstadkommandet av balansen.

I blodet, i havsvattnet, i växternas safter och jordens utspädda saltlösningar ser man numera balanserade lösningar, tjänliga till att bibehålla de levande plasmakolloiderna i funktion. Dessutom har man på konstgjord väg sammanställt flere andra, där olika joner hålla varandra i jämvikt.

Ehuru biologerna tydligt uttalat, att det här rör sig om rena kolloidfenomen, hava fysiko-kemisterna hittills ägnat saken rätt liten uppmärksamhet. Så mycket har emellertid konstaterats, att en antagonism mellan olika joner vid koagulation av såväl suspensions- som hydrofila kolloider faktiskt förekommer. Så funno *Lindner* och *Picton* (citerat enl. *Höber*), att till arsenik-sulfid-solens koagulation erfordrades mycket större KCl-koncentrationer, om något $SrCl_2$ var närvarande. *Pauli* (enl. Höber) konstaterade åter Ca-salters hämmande inverkan på utfällningen av en äggvitelösning medels NH_4- och Na-salt.

Vid alla de försök, som hittills anställts i avsikt att studera jonernas antagonism, har det rört sig om neutralsalters inverkan på varandra. I det följande skall jag redogöra för några egna experiment, vilka tydligt ge vid handen, att även syrors inverkan på levande plasma röner inflytande av vissa salters närvaro, d. v. s. att antagonism existerar mellan H-jonerna och en del andra joner.

I samband med undersökningar över syrors och basers förmåga att tränga in i levande växtceller var jag tvungen att bestämma den koncentration, vid vilken en syras skadlighet för det levande plasmat upphör. Som material tjänade mig i stor utsträckning den i handeln förekommande rödkålen, vars mörkvioletta cellsaft är en utmärkt känslig indikator för syror och än mer för baser. Försöken utfördes på följande sätt:

Den yttre anthocyanförande vävnaden avskalades från rödkålshuvudets blad och skars i små, ungefär 2 × 2 mm stora bitar, vilka lades i en 20 %-ig saccharoslösning. På grund av sockrets oförmåga att intränga i cellen inträffar det vanliga osmotiska fenomen, som går under namn av plasmolys, d. v. s. de i cellsaften lösta ämnenas koncentration strävar att bliva lika stor som den yttre sockerlösningens på så sätt, att vatten utträder ur cellsaften genom de semipermeabla plasmamembranerna. Cellsaften avtager alltså i volym och plasmat lösgör sig från cellväggen, lämnande ett av sockerlösning fyllt rum mellan sig och denna. Såsnart snitten visade en sådan tydlig kontraktion av sina cellers levande innehåll, flyttades de över i en serie lösningar, vilka utom 20 % saccharos innehöllo olika koncentrationer av en syra, t. ex. HCl. Här fingo de ligga olika långa tider, från 10 min. till 4 timmar.

Vid försökstidens slut upptogos snitten och lades i rena saccharoslösningar av lägre koncentration, 10 och 5 %. Voro cellerna nu fortfarande levande och oskadda, så inträdde den motsatta osmotiska processen, d. v. s. vatten upptogs av cellsaften ur de svaga sockerlösningarna, cellinnehållet utvidgades och fyllde snart hela cellrummet som i normala celler. Voro däremot cellerna genom syrans inverkan döda ägde ingen deplasmolys rum. Plasmat hade förlorat sin viskositet, dess kolloider voro koagulerade, plasmamembranen kring cellsaften brast för det ökade inre osmotiska trycket och färgämnet strömmade ut. På detta sätt bestämdes nu den kritiska syrakoncentrationen, d. v. s. den, vid vilken en begynnande skadegörelse just kunde konstateras. För HCl låg den efter 4 timmars inverkan vid $\frac{1}{700}$ mol.

Intressant är nu att se i vad mån denna gränskoncentration förskjutes, om i stället för den 20 %-iga saccharoslösningen användas neutralsaltlösningar av samma osmotiska effekt.

I detta hänseende har jag prövat följande salter, vilka i nedan angivna koncentrationer voro tillsatta lösningarna av syran.

NaCl	2,2 %	$MgCl_2 + 6$ aq.	7,0 %
KNO_3	3,75 %	$MgSO_4 + 7$ aq	16,1 %
KCl	2,8 %	$Ca(NO_3)_2 + 4$ aq	6,5 %
K_2SO_4	5,0 %	$CaCl_2 + 6$ aq	6,2 % [1]
$Mg(NO_3)_2 + 6$ aq	8,8 %		

I närvaro av dessa saltkvantiteter bestämdes alltså syrans kritiska koncentration. I det följande skola blott resultaten med HCl framföras. Denna syra verkar i likhet med övriga starkare mineralsyror giftigt på plasmat enbart till följd av sin H-jonkoncentration. Det var därför nödvändigt att medels direkt bestämning kontrollera den verkliga surhetsgrad de olika syra-saltlösningarna innehade; man kunde nämligen a priori antaga att en del salter skulle påverka H-jonernas koncentration i en eller annan riktning.

Mätningen av lösningarnas H-jonkoncentrationer utfördes väsentligen enligt de principer, som finnas framlagda i *Michaelis:* „Die Wasserstoffionenkonzentration" för det s. k. gaskedjeförfarandet. Härvid mättes den elektromotoriska kraft, som uppstår i en galvanisk kedja, vars ena del består av ett som vätgaselektrod tjänstgörande, med väte mättat platinableck i den H-jonförande lösningen och vars andra del utgöres av en kalomelnormalelektrod. En konstantanbrygga tjänstgjorde som reglerbart motstånd.[2] Ur den elektromotoriska kraften beräknades sedan syralösningens vätetal.

Tabellen å följande sida återger resultaten. I kolumn I finna vi den kritiska syrakoncentrationen. I II är H-jonkoncentrationen angiven, sådan den vid direkt bestämning blivit funnen i de kritiska syra-saltlösningarna. Talen för dextros och saccharos äro medtagna till jämförelse. Kolumn III visar de beräknade H-jonkoncentrationerna i syralösningar av de kritiska koncentrationerna, men utan någon tillsats.

[1] Samtliga salter voro *Kahlbaums* „zur Analyse" utom $Mg(NO_3)_2$ och $Ca(NO_3)_2$, vilka voro de renaste Kahlbaumska preparat, som kunde erhållas. Vid undersökning visade de sig vara tillfredsställande. Nitrit fanns i knappt uppvisbara spår.

[2] Assistent *A. Teräsvuori* är jag skyldig mycken tack för tillåtelsen att begagna den av honom iordningställda apparaten å universitetets agrikulturkemiska inrättning.

Tabellens tal äro i mer än ett avseende intressanta. Vi se först och främst av kolumn I, att vårt objekt uthärdat mycket olika HCl-koncentrationer, beroende på vilket salt som varit närvarande i lösningen. Största koncentrationen, $\frac{1}{250}$ mol., tåles med $MgSO_4$ och $CaCl_2$, minsta, $\frac{1}{1000}$ mol., med NaCl och $Mg(NO_3)_2$.

Tillsats till HCl-lösn.	Syralösningens krit. konc. i mol. I	Funnen H-jon-konc. i den krit. lösn. II	Beräknad H-jon-konc. i motsv. ren HCl-lösn. III
NaCl	$\frac{1}{1000}$	$8{,}91 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
KNO_3	$\frac{1}{800}$	$1{,}29 \cdot 10^{-3}$	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$
KCl	$\frac{1}{600}$	$1{,}38 \cdot 10^{-3}$	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$
K_2SO_4	$\frac{1}{400}$	$4{,}68 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
$Mg(NO_3)_2$	$\frac{1}{1000}$	$1{,}09 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$MgCl_2$	$\frac{1}{400}$	$3{,}16 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
$MgSO_4$	$\frac{1}{250}$	$1{,}12 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
$Ca(NO_3)_2$	$\frac{1}{500}$	$1{,}95 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$CaCl_2$	$\frac{1}{250}$	$5{,}50 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Dextros	$\frac{1}{700}$	$8{,}91 \cdot 10^{-4}$	$1{,}43 \cdot 10^{-3}$ [1]
Saccharos	$\frac{1}{700}$	$8{,}71 \cdot 10^{-4}$	$1{,}43 \cdot 10^{-3}$

Innan vi övergå till att söka en förklaring till dessa iögonenfallande differenser, vilja vi med ledning av talen i kolumnerna II och III ägna någon uppmärksamhet åt de olika föreningarnas inflytande på syralösningarnas dissociation. Vi se att talen för H-jonkoncentrationerna äro desamma i lösningar, vilka innehålla nitrater av K, Mg och Ca, som i ren syra. Dessa salter utöva alltså ingen inverkan på syrans dissociation. Däremot giva lösningar med K_2SO_4 tal, vilka motsvara ungefär $^1/_5$, och sådana med $MgSO_4$ ung. $^1/_4$ av de H-jonkoncentrationer, som existera i de rena HCl-lösningarna. I saltlösningarna befintliga $H^{\cdot}$ och SO_4'' hava till följd av det stora överskottet på SO_4'' sammanträtt till odissocierad H_2SO_4, varav de avsevärda depressionerna i H-jonkoncentrationerna uppstått. En liknande

[1] En bestämning av H-jonkonc. i ren $\frac{1}{700}$ n HCl gav $1{,}38 \cdot 10^{-3}$. Då samtliga HCl-lösn. gjorts med största precision, får man väl antaga att den beräknade H-jonkonc. även i de övriga fallen något så när motsvarar den, vilken finnes i lösningar utan tillsats.

tendens spåras i de NaCl- och KCl-haltiga lösningarna. Överskotten av Cl′ ha här obetydligt nedtryckt saltsyrans dissociation. Med $MgCl_2$ och $CaCl_2$ är någon liknande effekt ej att finna. Tvärtom äro de salthaltiga lösningarna något surare än motsvarande rena syralösningar, vilket antagligen beror på att dessa klorider av relativt svaga baser i sig själva äro obetydligt sura. Sist må påpekas att, såsom av tabellen framgår, även ickeledare, i detta fall dextros och saccharos, förmå nedtrycka en syras dissociation, ett sakförhållande, som väl bör ställas i samband med den av *Arrhenius* konstaterade minskningen i elektrolyters ledningsförmåga i närvaro av vissa ickeledare.

Kolumnen II ger oss de H-jonkoncentrationer, vilka det levande plasmat i varje enskilt fall haft att uthärda. Välja vi som utgångspunkt koncentrationen i närvaro av dextros eller saccharos, d. v. s. i lösningar, där någon saltverkan ej förelegat, så se vi, att i närvaro av vissa salter betydligt högre H-jonkoncentrationer blivit tålda. I närvaro av $CaCl_2$ ha cellerna uthärdat 6 ggr., med $MgCl_2$ 3,5 ggr., med $Ca(NO_3)_2$ 2 ggr, och med KCl 1,5 ggr. så mycket H-joner som utan tillsats av dessa salter. Närvaron av NaCl har däremot säkert ej utövat någon inverkan på H-jonernas giftighet och detsamma bör väl på grund av de låga talen sägas om $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$ och KNO_3.[1] Märkvärdigt nog tyckes det som om tillsats av K_2SO_4 gjort saltsyrans giftighet dubbelt större än H-jonkoncentrationen låter vänta, ett sakförhållande, som för tillfället måste lämnas utan förklaring.

Vi se alltså att H-jonerna i sin giftverkan på det levande plasmat blivit antagonistiskt påverkade i hög grad av $CaCl_2$, därnäst av $MgCl_2$, sedan av $Ca(NO_3)_2$ och minst av KCl, medan de övriga undersökta salterna ej låtit någon antagonism träda i dagen.

Draga vi oss till minnes de nyss i korthet relaterade erfarenheterna över NaCl-lösningens oskadliggörande genom tillsats av vissa metallsalter, så är analogin med mina resultat tydlig.

[1] Med KNO_3 har visserligen ett något högre tal erhållits. H-jonkoncentrationsbestämningarna gåvo emellertid i detta enstaka fall mycket olika värden, varför även det erhållna medeltalet måste upptagas med försiktighet.

$CaCl_2$ var vid alla försök, i Ringers lösning, i havsvattnet etc., det starkast verkande saltet, men även $MgCl_2$ och KCl voro något verksamma och i varje fall nödvändiga för att en fullkomligt oskadlig lösning skulle fås till stånd. Na- och H-jonerna tyckas alltså ha gemensamma antagonister. Det som är principiellt nytt och i viss mån överraskande är, att även anionen spelar en tydlig roll. I närvaro av NO_3' verkar Ca mycket svagare än tillsamman med Cl′, och Mg-jonens antagonistiska effekt förtages totalt av NO_3- och SO_4-jonerna. Detsamma tyckes gälla för K-jonens i och för sig svaga verkan.

De ovan beskrivna iakttagelserna kunna i viss mån förstås med tillhjälp av det vetande kolloidkemin för närvarande förfogar över. I det levande plasmat ha vi att göra med en sammansatt, till stor del av äggviteämnen bestående, negativt laddad, hydrofil kolloid. På grund av H-jonernas stora adsorptivitet är denna kolloid i sur lösning underkastad förändringar, vilka genom det isoelektriska tillståndet ytterst föra till omladdning av kolloidens dispergerade fas. Härvid inträffar förr eller senare koagulation, och resultatet för den levande cellen blir döden.

Emellertid absorberas även andra kationer av den negativa plasmakolloiden och detta i mycket olika grad, K mer än Na, Mg mer än K och Ca mer än Mg. Deras förstörande inverkan är gentemot plasmat mycket mindre än H-jonens och tyckes icke stå i någon proportion till deras adsorptivitet. Om H-joner och någon av dessa metalljoner samtidigt befinna sig i lösningen uppstår vid kolloidens gränsytor „konkurrens“ jonerna emellan, emedan kolloidens förmåga att adsorbera joner självfallet är begränsad. I denna konkurrens har den starkare adsorptiva jonen större möjlighet att göra sig gällande än den svaga. De ovannämnda kationernas roll vid våra experiment skulle alltså bestå i att hålla H-jonerna borta från plasmakolloiden genom att själva intaga deras plats och hindra deras inträngande i plasmat. Detta lyckas självfallet aldrig fullständigt, enär resultatet av konkurrensen alltid måste bliva det, att de tävlande jonerna anhopa sig i mängder, vilka bestämmas av deras relativa adsorptivitet och koncentration. Emellertid är det klart, att på detta sätt den enskilda jonens

inverkan på plasmat försvagas resp. praktiskt taget undertryckes. De balanserade lösningarna, på vilka tidigare några exempel givits, äro sådana, där samtliga joner hålla varandra i jämnvikt, så att ingen är i tillfälle att göra sin specifika giftverkan gällande. Denna uppfattning av den antagonistiska jonverkningen och de balanserade lösningarna är för närvarande tämligen allmänt omfattad av biologerna, men bör väl dock icke betraktas som definitiv. Vid mina experiment har framkommit en företeelse, som fordrar en ytterligare utvidgning av teorin, nämligen anionernas påtagliga betydelse för antagonismen. En diskussion av de möjligheter till förklaring, som härutinnan förefinnas, skulle i detta sammanhang föra för långt.

Om vi alltså lämna teorin och i korthet sammanfatta de vunna resultaten, för så vitt de för fysiko-kemin kunna erbjuda intresse, så har av undersökningen framgått följande:

En negativ, hydrofil kolloids koagulation genom H-joner motverkas av vissa neutralsalter. De prövade kationerna verka i förening med anionen Cl′ hämmande i följande ordning: Ca > Mg > K > Na. I förening med NO_3' är Ca-jonens effekt starkt reducerad, Mg- och K-jonernas helt och hållet upphävd.

Citerad litteratur.

Arrhenius, S. (1892); Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters. Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 9, sid. 487.

Benecke (1907); Über die Giftwirkung verschiedener Salze auf Spirogyra und ihre Entgiftung durch Calciumsalze. Ber. d. deutsch. bot. Ges., Bd. 25, sid. 322.

Höber, R. (1914); Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. Leipzig u. Berlin. Aufl. IV.

Loeb, J. (1906); Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen. Leipzig.

Osterhout, W. J. V. (1906 o. 1907); On the importance of physiologically balanced solutions for plants. Bot. Gaz. Vol. 42, p. 127 och Vol. 44, p. 259.

Szücs, J. (1913); Experimentelle Beiträge zu einer Theorie der antagonistischen Ionenwirkungen. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 52, sid. 85.

ÜBER DIE BEZIEHUNG DES RETENS ZU HARZSÄUREN SOWIE ÜBER HYDRIERTE RETENE.

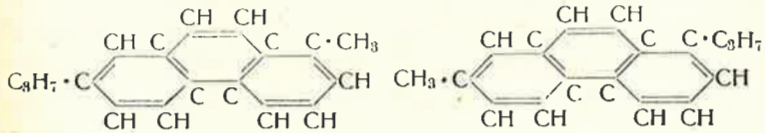
Von ARTTURI I. VIRTANEN.

(MITTEILUNG AUS DEM LABORATORIUM DER BUTTEREXPORTGENNOSSENSCHAFT VALIO M. B. H. IN HELSINKI, FINNLAND.)

Bekanntlich ist Reten ein Kohlenwasserstoff, der in einigen fossilen Harzen sowie in dem bei Trockendestillation harzreichen Holzes entstehenden Teere reichlich vorhanden ist. Zuerst wurde es von *Knauss*[1] im Jahre 1858 aus Teer und von *Fritzsche*[2] aus einem fossilen Harze isoliert. Dieser gab dem Kohlenwasserstoff den Namen Reten und bewies durch die von ihm ausgeführten Analysen der Disulfonsäure, dass die Zusammensetzung des Retens $C_{18}H_{18}$ ist.

Von den Forschern, welche Reten untersucht haben, sind vor allem zu erwähnen: *Ekstrand,*[3] der mehrere Substitutionsprodukte des Retens darstellte und *Bamberger und Hooker,*[4] denen es zu beweisen gelang, dass Reten ein Methylisopropylphenantren ist, ohne dass sie doch die Stellungen der Seitenketten bestimmen konnten. *Fortner*[5] und nach ihm *Lux*[6] konnten durch ihre Arbeiten beweisen, dass dem Reten eine von den Formeln

I II



[1] Ann. d. Chem. *106,* 388 (1858).
[2] Ebenda *109,* 250; Journ. f. prakt. Chem. *82,* 321 (1861).
[3] Ann. d. Chem. *185,* 75 (1877).
[4] Ebenda *229,* 102.
[5] Monatshefte f. Chem. *25,* 452 (1904).
[6] Ebenda *29,* 763 (1908).

zukommt. Endlich konnte *Bucher*[1] durch seine meisterhaften Oxydationen entscheidend beweisen, dass Reten die Formel I hat.

Schon *Fritzsche* ahnte einen Zusammenhang zwischen Reten und Harz und auf diesen deutet er schon mit dem Namen Reten hin (aus dem griechischen Worte ρητίνη = das Harz). Chemisch konnte man doch diesen Zusammenhang erst später beweisen. Wenn man aus dem Harze der Nadelbäume gewonnenes Kolophonium bei gewöhnlichem Drucke destilliert, zersetzt es sich unter Bildung flüssiger Produkte, von denen das sog. Harzöl das wichtigste ist. Bei Destillation des Harzöls mit Schwefel erhielt *Kelbe*[2] aus dem Destillat durch Krystallisation aus Alkohol einen weissen Stoff (Schm. p. 94—95°), der wahrscheinlich Reten war. Später wurde auch Reten direkt aus Kolophonium durch Destillation mit Schwefel erhalten[3] und *Westerberg*[4] zeigte zum erstenmal, dass das Reten aus der von ihm aus Harz isolierten, reinen Harzsäure, der Abietinsäure, die den Hauptbestandteil des Kolophoniums bildet, entsteht.

In dieser Weise wurde bestätigt, dass Reten durch Dehydrierung aus Harzsäuren, resp. aus Harzölen entsteht, und so auch der von *Fritzsche* geahnte Zusammenhang chemisch bewiesen. Zur Erklärung der Konstitution der Harzsäuren, welche die empirische Formel $C_{20}H_{30}O_2$ haben, ist dieser Zusammenhang sehr wichtig. *Mach*[5] gab der Abietinsäure die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ und weil das Reten aus der mit Schwefel erhitzten Säure entsteht, glaubte man früher, dass bei dieser Reaktion nur das Karboxylkohlenstoffatom abgespaltet wird und dass die Abietinsäure also eine hydrierte Retenkarbonsäure ist. Verschiedene auf dieser Hypothese sich stützenden Strukturformeln sind für die Abietinsäure vorgeschlagen worden.[6] Obwohl es später bewiesen wurde, dass die Abietinsäure die Formel

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. *32*, 374 (1910).
[2] Ber. d. d. Chem. Ges. *11*, 2174 (1878).
[3] D. R. P. Nr. 43802 (1887); Ber. d. d. Chem. Ges. *21*, 553 Ref. (1888).
[4] Ber. d. d. Chem. Ges. *36*, 4201 (1903).
[5] Monatshefte f. Chem. *14*, 198 (1893).
[6] Vergl. *Levy*, Zeitschr. f. anorg. Chem. *81*, 153—154 (1913).

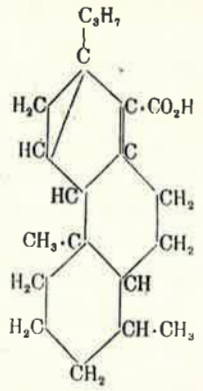
$C_{20}H_{30}O_2$ hat[1] und dass also beim Entstehen des Retens von der Säure ausser dem Karboxyl- noch ein anderes Kohlenstoffatom abgespaltet werden muss, ist die Retenbildung jedoch äusserst wichtig bei Bestimmung der Konstitution der Harzsäuren.

Hinsichtlich der Struktur der Abietinsäure hat grosse Unsicherheit darüber geherrscht, ob die Säure wirklich einen fertigen Retenkern enthält oder ob dieser erst bei der Dehydrierung entsteht und ob das Molekül der Säure in dem Falle, dass es zyklisch gebaut ist, einen aromatischen oder hydroaromatischen Kern enthält.[2] *Johansson*,[3] dessen Untersuchung eine der letzten ist, sagt in den Schlussfolgerungen seiner Untersuchung: „Das Vorkommen eines aromatischen oder hydroaromatischen Kerns in Molekül der Abietinsäure dürfte als festgestellt angesehen werden können".

Durch meine Untersuchung: „Über die Konstitution der Pinabietinsäure",[4] wobei ich als Untersuchungsobjekt die von *Aschan* aus dem höhersiedenden, festen Teil des Kieferöls isolierte, wahrscheinlich mit der Abietinsäure von *Johansson* identische Harzsäure benutzte, habe ich bewiesen, dass die Pinabietinsäure einen hydrierten Retenkern hat und dass in ihrem Moleküle noch ein Dreiring und nur eine Doppelbindung vorkommt. Für diese Auffassung sprechen die für die Molrefraktionen des Methyl- und Äthylesters erhaltenen Werte, das verschiedene Verhalten der Säure zu Bromwasserstoff, Wasserstoff und Brom. Keine Beobachtungen sprechen gegen diese Auffassung. Infolge der grossen Ähnlichkeit der Harzsäuren miteinander muss man meiner Ansicht nach als sicher halten, dass *alle Harzsäuren mit der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ einen hydrierten Retenkern besitzen* und dass der ungesättigte Charakter wenigstens der Pimarsäure und der Abietinsäure von *Johansson* aus den Litteraturangaben[5] zu schliessen von derselben Art

[1] *Levy*, Zeitschr. f. angew. Chem. *18*, 1739 (1905).
[2] Vergl. *Levy*, Zeitschr. f. anorg. Chem. *81*, 147 (1913).
[3] Arkiv för kemi etc. Nr. 19, pag. 20 (1917).
[4] Dissertation (auf finnischer Sprache). Helsinki 1918.
[5] *Tschugaeff* und *Teearu*, Ber. d. d. Chem. Ges. *46*, 1774 (1913). Verg auch die Untersuchung von *Johansson* loc. cit.

ist wie oben für Pinabietinsäure hervorgehoben worden ist. Infolge meiner Untersuchungen habe ich für Pinabietinsäure die Formel



angenommen, in welcher jedoch die Stellungen der Karboxylgruppe, des Dreiringes, der Doppelbindung und einer Methylgruppe nicht bewiesen worden sind.

Der nahe Zusammenhang des Retens mit den Harzsäuren geht sowohl aus der Entstehung des Retens bei Destillation der Harzsäuren mit Schwefel als noch daraus hervor, dass bei Destillation der Säuren unter gewöhnlichem Drucke oder ihrer Chloride im Vakuum Kohlenwasserstoffe entstehen, die einen zum Teil hydrierten Retenkern zu enthalten scheinen.

Das Vorkommen hydrierter Retene in dem durch Trockendestillation aus Kolophonium entstehenden Harzöle haben schon mehrere Forscher früher angenommen. *Tschirch-Studer*[1] stimmen den von der Actien-Gesellschaft für Chemische Industrie (Rheinau) ausgesprochenen Ansicht bei, dass Tetrahydroreten ein Harzölbestandteil sei, nehmen aber auch höher hydrierte Retene als normale Komponenten an. *Krämer*[2] nimmt an, dass das Harzöl ein einheitlicher Stoff ist, denn er sagt: „die verhältnissmässig glatte Spaltung des Kolophoniums zu Harzöl, einem hydrierten Reten“ . . . . Ohne neue

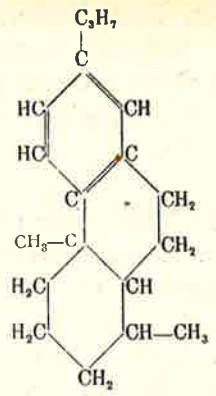
[1] Dissertation. Bern 1903.
[2] Ber. d. d. Chem. Ges. *36*, 647 (1903).

Experimente auszuführen fasst *Bruhn*[1] das Harzöl als Octohydroreten, $C_{18}H_{26}$, auf. *Schultze*[2] bewies endlich entscheidend, dass das Harzöl ein Kohlenwasserstoffgemisch ist, und bestätigte das Vorkommen des Octohydroretens dadurch, dass er aus der Fraktion 195—197,5°$_{19\ mm}$ durch Oxydation Trimellitsäure isolieren konnte.

Aus der reinen Abietinsäure erhielten *Easterfield* und *Bagley*[3] beim Erhitzen der Säure mit Jodwasserstoff in geschlossenem Rohre bei 210—230° einen Kohlenwasserstoff, den sie aus der Säure durch CO_2—Abspaltung entstanden zu sein annahmen und dem also, weil die Säure nach ihnen die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ hatte, die Formel $C_{18}H_{28}$ zukommen musste. Derselbe Kohlenwasserstoff entstand aus Abietinsäure auch durch Destillation bei vermindertem Drucke. Der Kohlenwasserstoff, welchen die genannten Autoren Abieten nannten, war nach ihnen ein Dekahydroreten, weil daraus beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 240° Dodekahydroreten, $C_{18}H_{30}$, entstand. *Levy*[4] beobachtete die Entstehung des von ihm Abietin genannten Kohlenwasserstoffs, $C_{19}H_{28}$, aus Abietinsäurechlorid bei Vakuumdestillation durch Abspaltung von HCl und H_2O. Derselbe Kohlenwasserstoff entstand auch direkt aus der Säure bei Destillation.

In meiner obenerwähnten Untersuchung habe ich gezeigt, dass sowohl bei Destillation des Chlorids der Pinabietinsäure im Vakuum als auch der reinen Säure unter gewöhnlichem Drucke eine fluoreszierende Flüssigkeit entsteht, aus welcher ich durch Destillation im Vakuum einen Kohlenwasserstoff mit der Formel $C_{19}H_{28}$ isoliert habe. Weil aus dem Kohlenwasserstoffe bei Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Trimellitsäure und bei Destillation mit Schwefel Reten entstanden, muss der Kohlenwasserstoff Methyloctohydroreten mit der Formel

[1] Chemiker Zeitg. 1900, pag. 1105.
[2] Ann. d. Chem. *359*, 130 und 132 (1908).
[3] Journ. Chem. Soc. *85*, 1246 (1904).
[4] Ber. d. d. Chem. Ges. *40*, 3658 (1907); ebenda *39*, 3045 (1906).



sein, wo die Stellung einer der Methylgruppen doch unbewiesen ist.

Um festzustellen, ob aus den Harzsäuren hydrierte Retene oder methylierte Retene und welche von ihnen entstehen, ist es meines Erachtens zuerst wichtig, die verschiedenen Hydrierungstufen des Retens zu isolieren und ihre Eigenschaften zu bestimmen. Deshalb habe ich die untenerwähnten Hydrierungen des Retens ausgeführt.

In der Litteratur sind bisher von den Hydrierungsprodukten des Retens gelegentlich nur Tetra-, Dodeka- und Perhydroreten erwähnt worden. Ein Tetrahydroreten haben *Bamberger* und *Lodter*[1] durch Reduzieren des Retens mit Natrium in Amylalkohollösung dargestellt. Andere Konstanten als den Siedepunkt (280° unter 10 mm Drucke) erwähnen sie nicht. Dodekahydroreten wurde von *Liebermann* und *Spiegel*[2] aus Reten mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor in geschlossenem Rohre bei 250—260° dargestellt. Der Siedepunkt war 336° unter gewöhnlichem Drucke. Perhydroreten erhielt *Ipatiew*[3] durch Reduktion des Retens mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 300° Temperatur.

Unter Anwendung von teils Natrium und Amylalkohol, teils Jodwasserstoff und rotem Phosphor in verschiedenen Mengen

[1] Ber. d. d. Chem. Ges. *20*, 3076 (1887).
[2] Ebenda *22*, 780 (1889).
[3] Ebenda *42*, 2096 (1909).

und Verhältnissen bei verschiedenen Temperaturen ist es mir gelungen folgende neue Hydrierungsprodukte darzustellen: Dihydroreten, Hexahydroreten, Octohydroreten und Dekahydroreten. Ausserdem habe ich auch Tetra- und Dodekahydroreten bereitet und ihre physikalischen Konstanten bestimmt. Allen hydrierten Retenen, Tetrahydroreten ausgenommen, ist eigen, dass sie gegen Permanganat gesättigt erscheinen, obwohl wenigstens die Hexa-, Deka- und Dodekahydroverbindungen ungesättigt sein müssen.

Die Eigenschaften der verschiedenen Hydrierungsstufen sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Verbindung	Aussehen	Schm.-punkt	Siedep. 10 mm	$d\frac{20}{4}$	$n\frac{20}{D}$
Reten $C_{18}H_{18}$	Weisse, glänzende Blättchen	98,5°	208—210°	—	—
Dihydroreten $C_{18}H_{20}$	Weisse, glänzende Blättchen	64—65°	188—190°	—	—
Tetrahydroreten $C_{18}H_{22}$	Gelbweisses Öl.	—	180—183°	1,0057	1,56061
Hexahydroreten $C_{18}H_{24}$	Farbloses Öl.	—	175—177°	0,9802	1,54705
Octohydroreten $C_{18}H_{26}$	"	—	163—165°	0,9578	1,53023
Dekahydroreten $C_{18}H_{28}$	"	—	155—158°	0,9342	1,51501
Dodekahydroreten $C_{18}H_{30}$	"	—	148—150	0,8985	1,48510

Das bei den Hydrierungen angewandte Reten wurde aus „Teerfett" (Teertalg) von A.B. Wasa Oljefabrik isoliert. Der Teerfett war eine tiefbraune, dicke Flüssigkeit, welche sehr viel Retenkrystallen enthielt. Das Reten wurde mit Saugpumpe abfiltriert, mit Natronlauge gekocht und mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert. Nach viermaligem Krystallisieren war der Schmelzpunkt 98—98,5° und nach Analysen und Schmelzpunkt zu schliessen war das schneeweisse, aus grossen blättrigen Krystallen bestehende Produkt sehr reines Reten.

Dihydroreten, $C_{18}H_{20}$.

10 g Reten wurden in 75 ccm trocknem Amylalkohol zur Lösung gebracht und in die unter Rückfluss siedende Lösung 5 g Natrium im Verlauf von 2 Stunden eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die heisse Reaktionsflüssigkeit unter gutem Durchrühren in Wasser gegossen, wobei sich das Natriumamylat zersetzt. Beim Erkalten schieden sich in der amylalkoholischen Schicht Krystalle aus, welche abfiltriert und mit Amylalkohol gewaschen wurden. Ausbeute 2 g. Nach mehrmahliger Krystallisation aus Äthylalkohol wurde der Schmp. 64—65° konstant.

Das amylalkoholische Filtrat wurde auf ein Volumen von ca. 20 ccm eingeengt. Nach Erkalten der Lösung entstand eine Krystallmasse, welche nur in sehr geringer Menge ein eigentümlich riechendes Öl enthielt. Aus Äthylalkohol mehrmals umkrystallisiert schmolz die Krystallmasse bei 64—65°. Ausbeute 4 g. Die Analyse zeigte, dass die Verbindung Dihydroreten war:

0,1250 g Sbst. gaben 0,4185 g CO_2 und 0,0940 g H_2O
$C_{18}H_{20}$ Ber. C 91,46, H 8,54.
Gef. „ 91,31, „ 8,42.

Das Dihydroreten krystallisiert aus Alkohol in schneeweissen, glänzenden Blättern, die denen des Retens sehr ähnlich sind. Beide Verbindungen unterscheiden sich von einander jedoch ganz deutlich dadurch, dass Dihydroreten kein Pikrat bildet, während die entsprechende Verbindung beim Reten äusserst leicht entsteht. Als man versuchte, dass Pikrat aus dem Dihydroreten so darzustellen, dass man die siedenden, konzentrierten, mit berechneten Mengen von Pikrinsäure und Dihydroreten versetzten Alkohollösungen vermischte, wurde die Lösung rot gefärbt, aber kein Pikrat schied sich jedoch aus. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert Dihydroreten Retenchinon in guter Ausbeute.

Tetrahydroreten, $C_{18}H_{22}$.

Man verfuhr ganz ähnlich wie oben, nur verwendete man eine grössere Menge Natrium (für 10 g Reten 9 g Natrium). Nach Eingiessen in Wasser und Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure zur vollständigen Zerstörung des Natriumamylats schieden sich aus der amylalkoholischen Schicht nur wenige Krystalle (1 g), welche abfiltriert wurden. Schmp. 64—65°, aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Man trocknete die amylalkoholische Lösung über frisch geglühtem Kaliumkarbonat und destillierte den Amylalkohol ab. Das zurückgebliebene Öl, 7 g, wurde im Vakuum destilliert, wobei der grösste Teil unter 10 mm Druck bei 180—183° siedete. Der übergegangene Teil war ein gelbweisses Öl, welches einen sehr eigentümlichen, unangenehmen Geruch besass. Die Analyse zeigt, dass das Tetrahydroreten vorliegt:

0,1570 g Sbst. gaben 0,5230 g CO_2 und 0,1335 g. H_2O
$C_{18}H_{22}$ Ber. C 90,96, H 9,31.
Gef. „ 90,85, „ 9,51.

Das Tetrahydroreten hat das spez. Gewicht $d_4^{20} = 1{,}0057$, den Brechungsindex $n_D^{20} = 1{,}5606$. Es ist in jedem Verhältnisse mit Chloroform, Ligroin, Eisessig, Benzol und Äther mischbar. Von konzentrierter Salpetersäure scheint es beim Erwärmen nitriert zu werden. Konz. Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit hellroter Farbe auf; beim Erwärmen wurde die Lösung dunkelrot und ging schliesslich in schwarzgrün über. Die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar. Ein Pikrat des Tetrahydroretens konnte nicht erhalten werden.

Hexahydroreten, $C_{18}H_{24}$.

Man erhält es wie auch andere, höhere Hydrierungsstufen durch Reduktion des Retens mit Jodwasserstoff und Phosphor in geschlossenem Rohre. Hexahydroreten wurde erhalten, wenn man folgendermassen verfuhr.

6 g Reten wurden mit 7 g rauchender Jodwasserstoffsäure

(spez. Gew. 1,96) und 3 g rotem Phosphor in geschlossenem, mit Kohlensäure gefülltem Rohre so erwärmt, dass die Temperatur innerhalb 3 Stunden auf 190—200° stieg und dann 10 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten wurde. Beim Öffnen enthielt der Rohr neben Krystallen von Phosphoniumjodid und rotem Phosphor eine ölige Flüssigkeit.

Mit kochendem Wasser wurde der Rohrinhalt in einen Kolben herausgespühlt, mit Natronlauge gekocht und dann mit Äther extrahiert. Nach Verdunsten des Äthers blieben 4,8 g eines gelben Öls zurück. Unter 10 mm Druck ging bei 175—177° eine wasserhelle, etwas blau fluoreszierende Flüssigkeit über, welche einen sehr schwachen, nicht unangenehmen Geruch besass. Im Destillierkolben blieb nur wenig unverändertes Reten zurück. Die Analysen der Flüssigkeit beweisen, dass es sich um reines Hexahydroreten handelt:

0,1360 g Sbst. gaben 0,4480 g CO_2 und 0,1216 g H_2O.
$C_{18}H_{24}$ Ber. C 89,92, H 10,08.
Gef. „ 89,84, „ 10,01.

Das Hexahydroreten ist in allen Verhältnissen mit denselben Lösungsmitteln wie das Tetrahydroreten mischbar. Konzentrierte Salpetersäure hat keine Einwirkung in der Kälte, beim Erwärmen wirkt sie nitrierend. In konz. Schwefelsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur mit tiefbrauner Farbe auf, beim Erwärmen geht die Farbe der Lösung in braunschwarz über. Ein Pikrat des Hexahydroretens konnte ich nicht herstellen.

Die physikalischen Konstanten des Hexahydroretens waren: Spez. Gew. $d\frac{20}{4} = 0{,}9802$, der Brechungsindex $n\frac{20}{D} = 1{,}54770$.

Octohydroreten, $C_{18}H_{26}$.

Man schloss 6 g Reten mit 7 g Jodwasserstoffsäure (1,96) und 3 g rotem Phosphor in ein mit CO_2 gefülltes Rohr ein, erhitzte nach und nach bis die Temperatur im Verlaufe von 4 Stunden auf 240° stieg, und setzte das Erhitzen 10 Stunden lang bei dieser Temperatur fort. Mit dem Rohrinhalt verfuhr man in gleicher Weise, wie oben beschrieben ist. Beim Destillieren im Vakuum ging der grösste Teil bei 163—165° unter 10 mm Druck über. Das Destillat bestand aus einer wasserhellen Flüssigkeit, welche einen ziemlich angenehmen Geruch zeigte. Die Analyse erwies, dass ein Octohydroreten vorlag:

0,1647 g. Sbst. gaben 0,5381 g CO_2 und 0,1618 g H_2O.
$C_{18}H_{26}$ Ber. C 89,14, H 10,86.
Gef. „ 89,10, „ 10,99.

Das Octohydroreten ist in allen Verhältnissen mit den früher erwähnten Lösungsmitteln mischbar. Von konzentrierter Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, wird aber in der Hitze nitriert. Von konz. Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit braunroter Farbe, welche in durchgehendem Licht tiefrot erscheint, gelöst; beim Erwärmen wird die Lösung schliesslich schwarzgrün. Ein Pikrat des Octohydroretens konnte nicht erhalten werden.

Das Octohydroreten hat folgende physikalische Konstanten: spez. Gew. $d\frac{20}{4} = 0{,}9578$, $n\frac{20}{D} = 1{,}53020$.

Dekahydroreten, $C_{18}H_{28}$.

6 g Reten wurden mit 7 g Jodwasserstoffsäure (1,96) und 3 g rotem Phosphor in ein mit CO_2 gefülltes Rohr eingeschlossen, dann so langsam erhitzt, dass die Temperatur im Verlaufe von 4 Stunden auf 285° stieg, und 10 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten.

Unter 10 mm Druck gingen bei 155—158° 2 g einer wasserhellen, entfernt nach Petroleum riechenden Flüssigkeit über, welche aus der Analyse zu schliessen ein Dekahydroreten war:

0,2077 g Sbst. gaben 0,6726 g CO_2 und 0,2146 g H_2O.
$C_{18}H_{28}$ Ber. C 88,45, H 11,55.
Gef. „ 88,32, „ 11,56.

Das Dekahydroreten ist mit den schon erwähnten Lösungsmitteln in allen Verhältnissen mischbar. Von konzentrierter Salpetersäure wird es in der Hitze nitriert. Konzentrierte

Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe allmählich auf. Zur Pikratbildung ist es nicht befähigt.

Die physikalischen Konstanten des Dekahydroretens sind: spez. Gew. $d\frac{20}{4} = 0{,}9342$, $n\frac{20}{D} = 1{,}51501$.

Dodekahydroreten, $C_{18}H_{30}$.

3 g Reten wurden mit 14 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,70) und 5 g rotem Phosphor in ein mit CO_2 gefülltes Rohr eingeschmolzen. Das Erhitzen desselben wurde so geleitet, dass die Temperatur im Verlaufe von 4 Stunden auf 260—270° stieg, bei welcher Temperatur das Rohr dann 10 Stunden gehalten wurde. Mit dem Rohrinhalt verfuhr man wie oben. Das resultierende Öl destillierte unter 10 mm Druck bei 148—150° über. Das Destillat war eine wasserhelle Flüssigkeit, welche einen schwachen, angenehmen Geruch zeigte. Die Analyse erwies, dass ein Dodekahydroreten vorlag:

0,1824 g Sbst. gaben 0,5878 g CO_2 und 0,1980 g H_2O.
$C_{18}H_{30}$ Ber. C 87,73, H 12,27.
Gef. „ 87,88, „ 12,16.

Die Mischbarkeit mit den schon mehrmals erwähnten Lösungsmitteln ist dieselbe wie bei niederen Hydrierungsstufen. Gegen konzentrierte Salpetersäure ist es auch in der Hitze sehr beständig. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe, die beim Erwärmen braungrün wird, allmählich gelöst. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden.

Das Dodekahydroreten hatte folgende physikalische Konstanten. Spez. Gew. $d\frac{20}{4} = 0{,}8985$, $n\frac{20}{D} = 1{,}48510$.

AMMONIAKSTUDIEN AN MEER- UND HAFENWASSERPROBEN.

Von KURT BUCH.

Einleitung.

Im Jahre 1915 teilte ich eine orientierende Untersuchung über den Ammoniakgehalt im Wasser der Finnland umgebenden Meere mit.[1] Dieselbe bezweckte teils die Prüfung einer neuausgearbeiteten Methode[2] das NH_3 des Meerwassers ohne vorhergehende Destillation mit Nesslerreagens zu bestimmen, teils Kenntnis zu erhalten über die Gehaltsverhältnisse in genannten Meeresgebieten, die ja von Bedeutung für die Beurteilung der Produktion im Meere ist, sowie auch für Orientierung in Betreff der Frage über den allgemeinen Stickstoffkreislauf. Die ausgearbeitete Methode, gemäss welcher die SO_4-, Mg- und Ca-Ionen des Meerwassers mit $BaCl_2$, KOH und Na_2CO_3 ausgefällt wurden und das so behandelte Wasser mit Nesslerreagens versetzt und mit einem Spektrophotometer unter Bezug auf dasselbe, in derselben Weise behandelte Wasser ohne Nessler untersucht wurde, erwies sich als zufriedenstellend. Es wurden genauere Resultate als mit bisherigen Destillationsverfahren erhalten. Ausserdem arbeitete es sich schneller mit demselben als mit letzterem. Die Resultate der Untersuchung luden zu fortgesetzter Arbeit ein, und es wurden nun neue Untersuchungen gemäss folgendem Arbeitsplan in Gang gesetzt.

[1] K. Buch: Bestimmungen des Ammoniakgehaltes im Wasser der Finnland umgebenden Meere. Orientierende Untersuchung. Översikt av Finska Vet. Soc. Förh. Bd. LVII 1914—1915. Avd. A. N:o 21.

[2] *R. Witting:* Zur Methodik der Bestimmung von geringen Ammoniakmengen etc.; Översikt av Finska Vet. Soc. Förh. Bd. LVI 1913—1914. Avd. A. N:o 15.

Zunächst sollten auf den Terminfahrten an verschiedenen Stellen des Finnischen und Bottnischen Meerbusens sowie der nördlichen Ostsee, hauptsächlich von der Oberfläche, jedoch stellenweise auch aus der Tiefe, Wasserproben geschöpft werden; sodann an einer oder ein paar Stellen Probeentnahmen in regelmässigen Zeitintervallen im Verlaufe wenigstens eines Jahres. Weiterhin sollten die Untersuchungen mit Messungen der Wasserstoffionenkonzentration und des Kohlensäuregehaltes kombiniert werden. Von allen diesen Messungen sind bisher nur ein kleinerer Teil in Ausführung gelangt, nämlich die auf der Terminfahrt im Juni 1919 geschöpften Proben, deren Resultate jedoch schon jetzt mitgeteilt seien. Ausserdem werden eine Anzahl Bestimmungen mitgeteilt an Wasserproben, die zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Stellen der Hafengewässer von Helsingfors geschöpft wurden im Zusammenhang mit einer vom Meeresforschungsinstitut ingangsetzten umfassenden Untersuchung über den Wasserumsatz im genannten Hafengebiet. Die Kombination dieser Bestimmungen mit denen an reinem Meerwasser lässt nämlich interessante Resultate in Bezug auf die Selbstreinigungsfähigkeit des Meerwassers erwarten, worüber in diesem Zusammenhang indessen nur qualitatives ausgesagt werden kann, solange noch nicht die Resultate der Wasserumsatzstudien vorliegen. Die Hafenproben mussten destilliert werden, weshalb im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen auch diesbezügliche methodische Arbeit ausgeführt wurde, über die desgleichen hier berichtet wird.

Methodisches.

Die Schöpfung, Aufbewahrung und weitere Behandlung der Meerwasserproben geschah in allen Einzelheiten nach der in der ersten Mitteilung beschriebenen Weise. Die bei der spektrophotometrierung der Standartlösungen mit bekannten Gehalten erhaltenen Lichtabsorptionen zeigten dieses Mal für gleiche Gehalte durchgehend etwas niedrigere Werte als früher, was wahrscheinlich auf das Nesslerreagens zurückzuführen ist; denn obgleich in derselben Weise zubereitet, weisen zwei

verschiedene Nesslerreagense fast stets etwas verschiedene Lichtabsorptionswerte auf. Die Messungen an bekannten NH_3-Gehalten, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind, ergaben wie früher für das untersuchte Konzentrationsgebiet, 0,00—0,10 $^{mg}/_{L}$, Linearität der Beziehung des Gehaltes zur Lichtabsorption entsprechend folgender nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Gleichung

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 0{,}000796 + 0{,}0487\ [NH_3]$$

wo der Gehalt $[NH_3]$ in $^{mg}/_{L}$ angegeben ist und die Lichtabsorption $\varepsilon - \varepsilon_0$ die Differenz der Extinctionskoeffizienten der nesslerisierten und nicht nesslerisierten Probe darstellt. Die

Tabelle 1.

NH_3 $^{mg}/_{L}$	$\varepsilon - \varepsilon_0$	NH_3 $^{mg}/_{L}$	$\varepsilon - \varepsilon_0$
0,00	0,00070	0,075	0,00430
0,025	0,00212		0,00452
	0,00205	0,10	0,00563
0,050	0,00322		0,00559
	0,00295		0,00583
	0,00348		

Abweichungen der einzelnen Beobachtungswerte, von denen aus der Gleichung zu berechnenden Betragen im Mittel etwas weniger als 0,003 $^{mg}/_{L}$; grösste Abweichung 0,006 $^{mg}/_{L}$. Der früher als Genauigkeitsgrenze für die optische Messung angegebene Wert 0,005 $^{mg}/_{L}$ bestätigt sich also auch hier. Die Gesamtgenauigkeit ist aus früher erörterten Gründen niedriger gefunden worden $\pm$ 0,01 $^{mg}/_{L}$, welche Grenze auch für die hier mitgeteilten Messungen als zutreffend anzusehen ist. Als eine wichtige, die Gesamtgenauigkeit beeinträchtigende Fehlerquelle wurde bei vorliegenden Untersuchungen folgender Umstand erkannt: Man erhält nämlich für ein und dasselbe Wasser höhere Lichtabsorptionswerte, wenn die Proben von geringen Mengen des ausgefällten Niederschlages ein wenig getrübt sind, als wenn sie vollkommen klar sind, und zwar ungeachtet

dessen, dass das Vergleichsrohr dieselbe Trübung enthält, wonach ja zu erwarten wäre, dass die allein von der Trübung veranlasste Lichtabsorption eliminiert wird. Die Lichtabsorption der mechanischen Suspension und des Hg-NH_3-Kolloids addieren sich also nicht in einfacher Weise. Beide zusammen geben grössere Lichtabsorption als die Summe jeder einzelnen.

Was die Hafenwasserproben betrifft, so war es für einen grossen Teil derselben nicht möglich sie nach der angeführten Methode zu untersuchen, sondern mussten sie, wie allgemein auch für solche Fälle als nötig erkannt, Destillation unterworfen werden. Die Ursachen sind ähnliche wie die eben angeführten. Die Proben enthielten oft reichlich makroskopisch sichtbare Suspensionsbestandteile, die sich nicht absetzten, und waren oft auch von Humussubstanzen gefärbt, die dem in das in Rede stehende Wassergebiet mündenden Wanda-flüsschen entstamten. Sämtliche Kolloide wirken auf einander unter Beeinflussung der optischen Beschaffenheit in komplizierter Weise ein. Die Destillation kann also nur bei vollkommen klarem und durchsichtigem Wasser umgangen werden. Aus praktischen Gründen wurden sämtliche Hafenwasserproben in gleicher Weise, also nach dem Destillationsverfahren behandelt. Die Destillationsanordnungen waren die nämlichen wie *Raben*[1] beschreibt, mit an den Destillationskolben geschliffenem Aufsatz und Anordnung zur Vermeidung des Eintritts von Luftammoniak in das Innere des Apparates. Der Raum, wo die Destillation stattfand, war stets sorgfältig durchlüftet. *Raben* beobachtete, dass bei der Destillation des Meerwassers oft ein sich auf der Oberfläche des Destillats sammelnder Stoff überdestillierte, der die Flüssigkeit bei Nesslerzusatz trübte. Dasselbe habe ich auch zuweilen beobachtet. Solche Proben mussten verworfen werden. *Raben* hat die Mehrzahl seiner Proben frisch am Bord destilliert, teilweise jedoch auch mit $HgCl_2$ vergiftet und nach Heimkehr von der Fahrt destilliert. Zum Austreiben des NH_3 benutzte er MgO. Ich arbeitete mit

[1] E. Raben: Über quantitative Bestimmungen von Stickstoffverbindungen an Meerwasser. Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen etc. Abteilung Kiel. Neue Folge Bd. 8. 1904. Zweite Mitteilung Bd. 8 1905. Dritte Mitteilung Bd. 11. 1910. Vierte Mitteilung Bd. 16. 1913.

vergifteten Proben genau nach *Rabens* Angaben. Jedoch ergaben sich bei Prüfung der Methodik an gekannten NH_3-Gehalten Resultate, die die Zulässigkeit des Verfahrens, wie später unten berichtet wird, als fraglich erscheinen lässt.

Die optische Untersuchung der mit Nessler versetzten Destillate geschah auch spektrophotometrisch. Die Gehalte wurden graphisch an einer Kurve ermittelt, die auf Grund der Messresultate an Lösungen mit bekanntem NH_3-Gehalte entworfen war. Letztere mussten genau denselben Manipulationen wie die Untersuchungslösungen unterworfen werden. Hierbei wurde folgendermassen vorgegangen. 250 cm^3 Wasser wurden mit 0,25 gr. $HgCl_2$, sodann mit einer Messerspitze gut geglühten MgO versetzt und ca $^2/_3$ der Lösung überdestilliert. In der Vorlage war ein Tropfen Salzsäure (ca 8 %) zugegen und ein wenig NH_3-freies, destilliertes Wasser. Das Destillat wurde in einen 200 cm^3 Messkolben gebracht, mit 4 cm^3 Nessler und ausserdem mit 20 cm^3 einer NH_4Cl-Lösung vom Gehalte 0,05 $^{mg}/_L$ NH_3 versetzt. Letztere Zugabe von 0,05 $^{mg}/_L$ zu jeder Probe geschah um stets mit etwas stärkerer Nesslerfarbe zu operieren, wodurch die von eventuellen zufälligen Einflüssen auf die Lichtabsorption herrührende Unsicherheit vermindert wurde. Die mit genannten Zusätzen versehenen Destillate wurden mit NH_3-freiem Wasser zur Marke aufgefüllt und nach einer Stunde im Spektrophotometer mit demselben Wasser, ohne Nessler, woraus die Standartlösungen bereitet waren, verglichen. Die Zubereitung von Standartlösungen geschah durch Abwägung von NH_4Cl und Auflösung in NH_3-freiem destilliertem Wasser. Die Messresultate an den Standartlösungen sind in Tab. 2 sowie graphisch in Fig. 1 wiedergegeben. Letztere enthält die nichtkorrigierten NH_3-Werte, woraus die richtigen durch Abzug von 0,05 $^{mg}/_L$ und Multiplikation mit 200/250 erhalten wurden. Für die Gehaltsfeststellung der Untersuchungslösungen war diese Reduktion natürlich nicht nötig, da sowohl Standart-, wie Untersuchungswasser in gleicher Weise behandelt waren. Tabelle 2 enthält ausser Bestimmungen, die nach obigen Angaben ausgeführt sind, auch solche in gleicher Weise ausgeführt ohne $HgCl_2$-Zusatz, sowie Bestimmungen an Standartlösungen direkt ohne vorherige

Destillation. Tatsächlich war das Wasser dieser Lösungen ja schon ein Mal zur Befreiung von NH_3 destilliert worden.

Tabelle 2.

NH_3 mg/L	$\varepsilon - \varepsilon_0$ Lösungen nicht dest.	$\varepsilon - \varepsilon_0$ Lösungen mit $HgCl_2$ dest.	$\varepsilon - \varepsilon_0$ Lösungen ohne $HgCl_2$ dest.
0,00	0,00496 0,00510	0,00599 0,00521 0,00520 0,00710	0,00550 0,00631 0,00507 0,00631
0,02		0,00886 0,00870	
0,05	0,0108	0,0118 0,0112 0,0122 0,0113	0,0100 0,0108
0,10	0,0175 0,0165	0,0173 0,0167 0,0159 0,0173	0,0162 0,0165 0,0160

NH_3 mg/L	$\varepsilon - \varepsilon_0$ Lösungen nicht dest.	$\varepsilon - \varepsilon_0$ Lösungen mit $HgCl_2$ dest.	$\varepsilon - \varepsilon_0$ Lösungen ohne $HgCl_2$ dest.
0,20	0,0273	0,0266 0,0262 0,0259 0,0254	0,0278 0,0293
0,40	0,0519		
0,50	0,0641 0,0666	0,0368 0,0455	0,0706 0,0704
0,80			
1,00	0,142 0,158	0,0750 0,0597 0,0478 0,0792	0,138 0,158 0,138 0,139 0,139

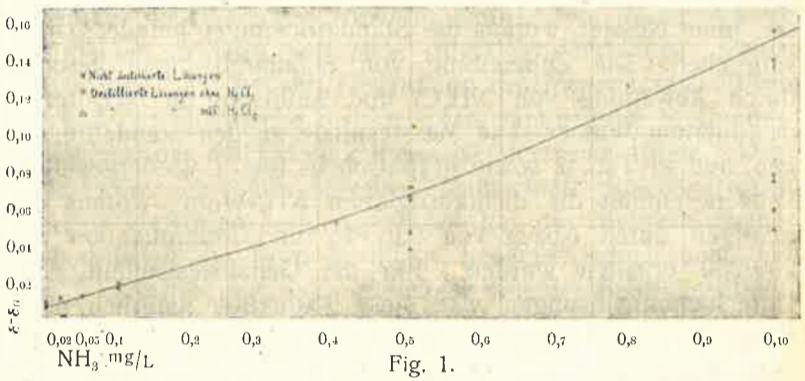


Fig. 1.

Aus den Messungen ergiebt sich vorzügliche Übereinstimmung zwischen den undestillierten und den ohne $HgCl_2$ destillierten Lösungen. Man erhält bei der Destillation also tatsächlich

alles NH_3 wieder, auch scheint aus der Luft kein NH_3 hinzuzutreten, oder aber ist es ja möglich, dass diese beiden Fehlerquellen sich kompensieren. Die Beziehung der Lichtabsorption zum NH_3-Gehalte ist von Null bis ca 0,2 mg linear, von da an schwache Aufwärtskrümmung der Kurve. Die numerischen Werte der Einzel-Abweichungen vom Kurvenverlaufe steigen mit steigendem Gehalte und steigender Lichtabsorption. Die Messfehler sind also prozentual ungefär gleich gross im ganzen Messbereich. Für die Hafenwasseruntersuchungen kam hauptsächlichst das Gebiet von Null bis 0,2 mg/L in Betracht, wo also linear interpoliert werden konnte. Die Beziehung folgt hier, wenn nur die Werte dieses Gebietes berücksichtigt werden, der Gleichung

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 0{,}00533 + 0{,}113\,[NH_3]$$

oder mit korrigierten NH_3-Werten

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 0{,}00103 + 0{,}0861\,[NH_3]$$

welche mit obiger für das Meerwasser erhaltenen vergliechen, stärkere Zunahme der Lichtabsorption mit dem Gehalte aufweist.

Betrachtet man nun die mit $HgCl_2$ versetzten Lösungen, so finden wir von den Konzentrationen 0,1 bis 0,2 aufwärts stetig wachsende NH_3-*Verluste,* nur dadurch erklärbar, dass das Hg-NH_3-Komplex durch das zugesetzte Alkali nicht vollständig zersetzt wird. Allerdings stimmen die Werte für niedrige NH_3-Gehalte unterhalb 0,1 bis 0,2 mg/L gut mit den undestillierten. Ob die Zersetzung des Komplexes für diese Gehalte tatsächlich vollständig ist, oder ob atmosphärisches NH_3 die Verluste deckt, mag dahin gestellt bleiben. Wäre letzteres der Fall, so wäre zwar zu erwarten, dass die ohne $HgCl_2$ destillierten Proben höhere Werte als diese ergäben, da diese demselben Einfluss des Luftammoniaks unterliegen. Da mit dieser Arbeitsweise immerhin eine gewisse Unsicherheit verbunden ist, so würde ich jedenfalls von vergiftung mit $HgCl_2$ abraten. Für sehr niedrige Gehalte kann mit starkem Alkali sterilisiert werden, für höhere Gehalte ist hier wieder die Entweichung von NH_3 zu befürchten.

An dem Zeitpunkte, wo ich die genannte Fehlerquelle entdeckte, war schon ein grösserer Teil der Hafenwasserproben mit $HgCl_2$ vergiftet. Da die meisten Proben innerhalb der Konzentrationsgrenze, wo der Fehler nicht bemerkbar war, lag, so wurden die Werte immerhin für anwendbar angesehen. Die Genauigkeit derselben ist geringer zu veranschlagen als die der Meerwasserproben. Ich würde dieselbe zu $\pm$ 0,02 $^{mg}/_{L}$ schätzen. Demgemäss sind die Werte in den Tabellen wie auch bei *Raben* in seiner letzten Arbeit mit nur zwei Dezimalstellen also auf 0,01 mg genau angegeben. Höheren NH_3-Gehalten als 0,1 $^{mg}/_{L}$ kann nur Annäherungswert beigemessen werden, mit Ausnahme der im Februar und März genommenen Proben, die nicht mit $HgCl_2$ vergiftet waren und also von genanntem Fehler frei sind.

Untersuchung der Wasserproben.

Die Untersuchungsresultate der auf der Terminfahrt Juni 1919 geschöpften Proben sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Fig. 2.

Diese enthält: 1) Nummer und Tiefe der hydrographischen Station, wo die Probe geschöpft wurde, deren Lage aus Fig. 2 hervorgeht, 2) Datum, 3) Temperatur, 4) Salzgehalt, 5) Lichtabsorptionswert, angegeben als Differenz der Extinktionskoef-

fizienten $\varepsilon - \varepsilon_0$ dess nesslerisierten und nicht nesslerisierten Wassers, gemessen unter denselben Bedingungen, wie in der früheren Mitteilung angegeben, mit der Wellenlänge 500 $\mu\mu$, 6) den dem erhaltenen $\varepsilon - \varepsilon_0$-Wert entsprechenden NH_3-Gehalt in $^{mg}/_{L}$, 7) den korrigierten NH_3-Gehalt. Die Korrektion wurde wegen des NH_3-freien Wassers, das jeder Probe hinzugefügt werden musste, angebracht um dieselbe auf den gleichen Salzgehalt zu bringen wie die Standartlösungen.

Tabelle 3.

Station und Tiefe	Dat. Juni 1919	t°	S ‰	$\varepsilon - \varepsilon_0$	NH_3 $^{mg}/_{L}$ unkorr.	NH_3 $^{mg}/_{L}$ korr.
1. 0 m	21. 4 $^{5}_{a}$	11,90	1,62	0,00275 0,00278	0,015 0,016	0,025 0,026
2. 0 m	21. 12 $^{55}_{a}$	11,13	2,14	0,00291	0,018	0,028
6. 0 m	21. 3 $^{55}_{p}$	9,59	3,62	0,00268	0,014	0,017
8. 0 m	20. 12 $^{5}_{p}$	7,81	3,46	0,00280	0,016	0,021
9. 0 m	20. 2 $^{45}_{p}$	9,15	3,30	0,00336	0,028	0,036
10. 0 m	20. 5 $^{0}_{p}$	9,82	3,08	0,00237	0,011	0,016
12. 0 m	20. 5 $^{10}_{a}$	7,91	3,50	0,00342	0,029	0,036
15. 0 m	19. 10 $^{55}_{p}$	10,33	3,73	0,00309	0,022	0,026
24. 0 m	19. 5 $^{35}_{a}$	10,95	5,07	0,00393 0,00370	0,039 0,035	0,043 0,039
26. 0 m	18. 4 $^{15}_{p}$	8,82	5,66	0,00276	0,015	0,019
30. 0 m 108 m 108 m	18. 5 $^{50}_{a}$ 6 $^{50}_{a}$	7,91 3,93	5,64 6,38	0,00299 0,00330 0,00363	0,020 0,026 0,033	0,025 0,028 0,046
32. 0 m	17. 10 $^{50}_{p}$	9,30	5,41	0,00333 0,00340	0,026 0,028	0,031 0,033
33. 0 m	17. 3 $^{40}_{p}$	10,30	5,45	0,00264	0,013	0,015
52 A. 0 m	13. 3 $^{40}_{p}$	10,72	5,21	0,00363 0,00320	0,033 0,024	0,037 0,027
56 E. 0 m	13. 9 $^{15}_{p}$	10,43	5,32	0,00306	0,022	0,025
58. 0 m	15. 8 $^{15}_{a}$	9,35	5,73	0,00106	0,005	0,006
66. 0 m	16. 11 $^{50}_{a}$	10,53	6,20	0,00266	0,013	0,018
67. 0 m 198 m	16. 6 $^{20}_{a}$ 7 $^{0}_{a}$	10,77 4,43	5,63 6,76	0,00304 0,00228	0,021 0,005	0,026 0,007

Die für die Hafenwasserproben erhaltenen Werte sind in der Tabelle 4 zusammengestellt, enthaltend 1) Datum, 2) Nummer der Stationen, über deren Lage Fig. 3 orientiert, 3) Salzgehalt, 4) NH_3-Gehalt. Die Schöpfung dieser Proben geschah auf in bestimmten Zwischenräumen unternommenen Fahrten, wo sämtliche Stationen besucht wurden; im Sommer mit Motorboot, im Winter zu Pferde auf dem Eise.

Tabelle 4.

Station	S ‰	NH_3 mg/L	Station	S ‰	NH_3 mg/L	Station	S ‰	NH_3 mg/L	Station	S ‰	NH_3 mg/L
6 Juni 1919			7 Juni 1919			12 Juli 1919			14 Juli 1919		
1	0,48	0,08	8 c	4,54	0,02	3	3,55	0,065	8 c	5,14	0,017
3	1,73	0,05	9	4,63	0,03	3 a	3,98	0,01			0,011
3 b	3,39	0,03	12	3,98	0,04	3 b	4,07	0,07	9	5,16	0,01
4	3,42	0,03	13	4,58	0,02	4	4,18	0,01	10	4,90	0,01
4 a	3,21	0,03	14	4,67	0,03	4 a	4,15	0,06			0,01
		0,02	15	4,74	0,03			0,065	12	4,99	0,03
		0,04	5 a	4,11	0,06	7	5,17	0,02	15	5,08	0,03
6	4,61	0,02							5 a	4,72	0,08
3 & 4 Sept. 1919			5 Sept. 1919			30 Sept. 1919			1 Oktober 1919		
1	0,82	0,02	8 ab	5,45	0,02	1	1,37	0,02	8 ab	5,10	0,02
2	4,42	0,03	9	5,57	0,02	3 a	5,41	0,125	8 c	5,19	0,065
3 a	5,43	0,18	10	5,43	0,02	3 b	5,28	0,13	9	5,48	0,01
3 b	5,21	0,14	12	5,48	0,02	4	5,52	0,04	10	5,55	0,00
2	3,48	0,03	15	5,54	0,025	4 a	5,50	0,03	11	5,54	0,00
3 a	4,94	0,28	17	5,64	0,02	1 Okt. 1919			12	5,55	0,01
3 b	5,17	0,05	5 a	5,39	0,06	16	5,81	0,25	13	5,61	0,01
4 a	5,12	0,06				17	5,59	0,03	14	5,66	0,02
						18	5,61	0,01	15	5,72	0,00
						19	5,61	0,01	5 b	5,55	0,09
27 Oktober 1919			28 Oktober 1919			10 & 11 Febr 1920			16 & 17 März 1920		
1	1,91	0,06	8 a	5,19	0,02	1	0,59	0,09	1	0,07	0,12
2	4,40	0,05	8 b	5,37	0,03	3	0,79	0,17	2	0,10	0,07
3	3,64	0,07	10	5,26	0,00	4 a	1,26	1,6	3	0,08	0,09
3 a	3,41	0,24	11	5,26	0,03	6	2,23	0,12	3 A	0,08	0,42
3 b	3,62	0,16	13	5,50	0,04	1	0,45	0,03	3 B	0,08	0,44
4 a	4,04	0,105	14	5,54	0,02			0,04	4	0,14	0,14
		0,10	15	5,48	0,05	3	1,02	0,11	4 8 m Tiefe	5,37	0,07
5	5,39	0,06	16	5,57	0,11	4 a	1,17	> 5,0	4 A	0,14	0,20
6	5,28	0,06	17	5,61	0,03	6	2,21	0,19	6	0,28	0,11
			18	5,55	0,01				13	3,93	0,23
			5 A	4,72	0,075						

Die Meerwassermessungen ergaben ähnliche Werte wie 1915. Letztere waren durchschnittlich etwas niedriger. Der Mittelwert 1915 war 0,018 mg/L, 1919 0,025 mg/L für Oberflächenwasser. Zu beachten ist, dass die Proben nicht genau dieselben Gegenden betrafen, indem 1915 hauptsächlich der Finnische Meerbusen und die nördliche Ostsee untersucht wurden, 1919 hingegen der

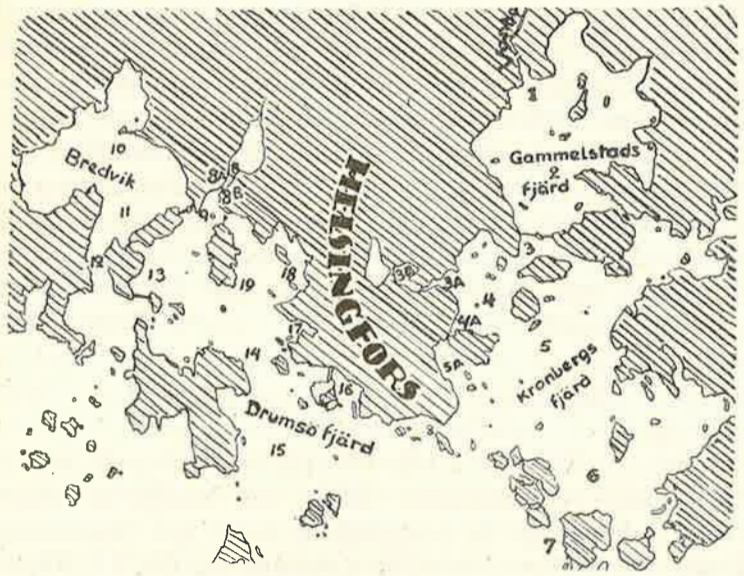


Fig. 3.

Bottnische Meerbusen, während von den anderen Meeresteilen nur einzelne Proben genommen wurden. 1915 wurden Andeutungen zu einer regionalen Verteilung des NH_3-Gehaltes gefunden, indem die Ostseeproben niedrigere Werte ergaben als die des Finnischen Meerbusens. Diese Beobachtung fand ich 1919 für den Bottnischen Meerbusen nicht bestätigt. Verglichen mit *Rabens* umfassenden Untersuchungen für die südliche Ostsee sind die Werte der Finnischen Gewässer durchschnittlich niedriger als seine. Für Juni 1911 berechnet sich aus 10 Ostseewerten von *Raben* 0,038 mg/L als N gerechnet. Über ein ganzes Jahr verteilte Untersuchungen von *Raben* ergaben durchschnittlich zwischen 0,04 und 0,05 mg/L. *Rabens*

Messungen scheinen auf eine jahreszeitliche Variation hinzudeuten, weshalb Vergleiche nur hinsichtlich desselben Zeitpunktes statthaft sind. Dass auch *Raben* von einem Jahr zum anderen wechselnde Durchschnittswerte erhalten hat, zeigen folgende Zahlen, die von mir berechnete Mittelwerte für *Rabens* Messungen im Mai darstellen: 1904: 0,053, 1905: 0,066, 1906: 0,074, 1911: 0,047 $^{mg}/_{L}$. Es ist wahrscheinlich, dass die Variationen zum Teil auf die Bestimmungsunsicherheit zurückzuführen sind, und dass die neuesten Werte, die auch die niedrigsten sind, als die zuverlässigsten anzusehen wären. *Rabens* und meine Untersuchungen ergänzen sich insofern, dass sie, obgleich in verschiedener Weise ausgeführt, einander so nahe kommen, als man unter Berücksichtigung der Versuchsfehler, die ja von derselben Grössenordnung wie die gefundenen Gehalte sind, erwarten kann. Ich würde als ziemlich sichergestellt ansehen, dass der normale NH_3-Gehalt offener Meere ungefähr zwischen 0,01 und 0,05 $^{mg}/_{L}$ liegt. Höhere Gehalte würde ich als nur ausnahmsweise vorkommend betrachten. Gehalte über 0,1 mg rühren sicher von lokalen Verunreinigungen her. Aufklärend sind in dieser Hinsicht die Hafenwasserwerte. Wir finden hier nämlich meistens ganz niedrige NH_3-Gehalte, von derselben Grösse wie im offenen Meere, höhere Gehalte nur in unmittelbarer Nähe von Kloakenmündungen und anderen Verunreinigungsquellen. (St. 3A, 3B, 4A, 5A, 16.) Dieses gilt jedoch nur für die Verhältnisse bei offenem Wasser, solange keine Eisdecke vorhanden ist. Im Winter finden wir für das Oberflächenwasser unter der Eisdecke hohe NH_3-Gehalte fast an sämtlichen Punkten bis hinaus zu den äussersten, nicht weit von dem Eisrande gelegenen. Die Eisdecke verhindert eine gründliche Durchmischung des salzarmen Oberwassers mit unteren Schichten; letzteres breitet sich so in wahrscheinlich ziemlich dünner Schicht über das ganze Hafengebiet aus. Besonders deutlich geht dieses auch beim Betracht der entsprechenden Salzgehalte hervor, die sämtlich niedrige Werte aufweisen. Dass es sich hier tatsächlich auch um Verunreinigung handelt und nicht nur um salzarmes Flusswasser, ersieht man daraus, dass das Wasser in der Nähe der Mündung des Wanda Flusses (St. 1 und 2) zu dieser Zeit die

niedrigsten Gehalte aufwies. In der Tiefe wurden normale Meerwassergehalte gefunden: St. 4, 8 m. Tiefe 16 März. Ausserdem wurde der Verunreinigungsgrad aus anderen hier nicht mitgeteilten Bestimmungen ermittelt. Der Allgemeinbetracht ergiebt die Möglichkeit einer ziemlich scharfen Einteilung der Proben in „Hafenwasser", mehr oder weniger verunreinigt, untere Grenze des NH_3-Gehaltes höchstens 0,07 $^{mg}/_{L}$ und „Meerwasser", rein, NH_3-Gehalt niedriger als 0,07 $^{mg}/_{L}$. Der Durchschnittsgehalt der Proben mit Meerwassercharakter betrug zwischen 0,02 und 0,03 $^{mg}/_{L}$, welcher Wert vorzüglich mit dem Resultate der Untersuchungen am Meerwasser Juni 1919 übereinstimmt und einen weiteren Beleg für die Zuverlässigkeit der Arbeitsmethoden ausmacht. Der Betracht der Hafenwasserwerte giebt auch eine gute Vorstellung von der ausserordentlichen Selbstreinigungsfähigkeit des Meerwassers. Nähere Erörterungen hierüber werden späterhin anderwärts im Zusammenhang mit der Beschreibung des Wasserumsatzes mitgeteilt.

NH_3-Austausch mit der Atmosphäre.

Es wurde schon auf die Bedeutung der Kenntnis des NH_3-Gehaltes des Meeres für die Beurteilung des Stickstoffkreislaufes hingewiesen. Für die Aufstellung einer Stickstoffbilanz ist natürlich die Kenntnis sämtlicher Bindungsformen des Stickstoffs nötig, für das Meerwasser also auch des Nitrat- und Nitrit-Stickstoffs sowie des sogen. Albuminoidammoniaks. Von allen diesen hat jedoch für vorliegende Frage das fertig gebildete freie NH_3 die grösste Bedeutung, weil demselben die Möglichkeit gegeben ist, in Austausch mit der Atmosphäre zu treten und so Einfluss auf die Landvegetation auszuüben. Der Albuminoidstickstoff vermag dies nur insofern er durch Zersetzung in freies NH_3 umgewandelt wird, aber sowohl Nitrat wie Nitrit sind für den Stoffverbrauch zu Lande verloren. Die Kenntnisnahme der NH_3-Partialtension des Meerwassers bietet aus diesen Gründen ein gewisses Interesse. Seinerzeit hat schon *Schlösing*[1] dieser Frage ein eingehendes Studium gewidmet. Er sprach die An-

[1] *Th. Schloesing;* Encyclopedie Chimique, Paris 1885, Tom X.

sicht aus, dass dem Meere die Rolle als Regulator des atmosphärischen Gehaltes an Ammoniak sowie an Kohlensäure zukommt, indem Atmosphäre und Meer sich hinsichtlich dieser Stoffe im beweglichen Gleichgewicht mit einander befinden, so dass bei einer Vermehrung des atmosphärischen Gehaltes das Meer von diesen Stoffen aufnimmt, bei einer Verminderung dagegen abgiebt, bis Gleichgewicht erreicht ist. Für die Kohlensäure hat diese Anschauung durch in neuerer Zeit ausgeführte experimentelle Untersuchungen sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen, wenngleich sie auch noch nicht als vollständig sichergestellt angesehen werden kann.[1] Für NH_3 liegen noch keine zuverlässige Untersuchungen vor. Die NH_3-Tension des Meerwassers direkt experimentell festzustellen dürfte wohl mit zu grossen Schwierigkeiten verbunden sein. Indessen ist es möglich auf Grund vorhandener experimenteller Data auf rechnerischem Wege zu einer gewissen Annäherung zu kommen, die immerhin ein qualitatives Urteil gestattet. Die NH_3-Tension reiner NH_3-Wasserlösungen ist nämlich bis herab zur Konzentration 0,01 n. experimentell festgestellt und fast genau der Konzentration proportional gefunden. Rechnet man mit derselben Proportionalität weiter herab bis zur Konzentrationsgrösse des Meerwassers — weiter unten wird erörtert, in wiefern dieses berechtigt ist — so ergiebt sich die Tension, wenn man feststellen kann, ein wie grosser Anteil des gesamten anwesenden NH_3 als freies NH_3 und wieviel als NH_4-Ion zugegen ist. Letzteres wird ermöglicht durch Anwendung der Dissoziationsgleichung des NH_3

$$1) \qquad \frac{[NH_4^{\cdot}]\,[OH']}{[NH_3]} = K_b = 1{,}77 \cdot 10^{-5} \quad t = 18^\circ \quad \textit{Lundén}^{2}$$

[1] Vergl. *Aug. Krogh:* On the Tension of Carbonic Acid in natural Waters an especially in the Sea. Meddelelser om Grönland *26* 331—405 (1904).

Kurt Buch: Über die Alkalinität, Wasserstoffionenkonzentration, Kohlensäure und Kohlensäuretension im Wasser der Finnland umgebenden Meere Finnländische hydrographisch-biologische Untersuchungen N:o 14 1917. Daselbst auch weitere Litteratur.

[2] *Harald Lundén:* „Affinitätsmessungen" I, s. 87. Uppsala 1908.

indem die [OH'] oder richtiger [H'] als ein Charakteristikon für das Meerwasser in späterer Zeit mehrfach Gegenstand der Messungen geworden ist. Um auf diesem Wege zu einigermassen zuverlässigen Berechnungsresultaten zu gelangen, wären also gleichzeitige Bestimmungen des gesamt NH_3-Gehaltes und der $H^{\cdot}$-Konzentration nötig. Die Kenntnis der NH_3-Tension von reinen NH_3-Wasserlösungen müsste auch auf noch niedrigere Konzentrationen erweitert werden. Die experimentelle Festlegung bis herab zur Meerwasserkonzentration ist natürlich nicht denkbar, wäre auch nicht nötig, sondern würde man, wie weiter unten erörtert wird, schon bei einer Konzentration von 0,001 n genügenden Anhalt über die weitere Abhängigkeit der Tension von der Konzentration gewinnen.

Im folgenden wird eine Berechnung versucht, ausgehend von Durchschnittswerten wie ich sie für die nördliche Ostsee als zutreffend gefunden habe. Die Verhältnisse sind hier zwar recht variierend und die Ausgangskonzentrationen mit sehr geringem Genauigkeitsgrad festgestellt, weshalb das Berechnungsresultat nur mit einer gewissen Reserve benutzt werden kann. Der Wahrheitswert derselben und die Schlüsse, wozu die Berechnung Anlass giebt, soll weiter unten erörtert werden.

Von folgenden Werten wurde ausgegangen: 1) Gesamt NH_3-Gehalt: 0,02 $^{mg}/_{L}$. 2) Wasserstoffionenkonzentration: $H^{\cdot}] = 1 \times 10^{-8}$ $^{Mol}/_{L}$. 3) NH_3-Tension reiner Wasser-NH_3-Lösung: *R. E. Slades*[1] Untersuchungen bei 25° entnehmen wir folgende Werte in mm Hg angegeben:

NH_3-Konzentration $^{Mol}/_{L}$	1,0	0,5	0,05	0,01
NH_3-Partialtension mm Hg	13,52	6,71	0,667	0,1334

Die Beziehung ist, wie ersichtlich fast genau linear, der Wert für 0,01 n NH_3 ist um 1,3 % niedriger als die Proportionalität zur 1 n Lösung verlangt. Die Temperaturlage der Bestimmungen entspricht nicht den Verhältnissen im Meere. Jedoch liegen auch andere Messungen bei niedrigerer Tempe-

[1] *R. E. Slade:* Journ. Chem. Soc. London *99* 1977—1980. Ref. Tables annuelles 1911. S. 556.

ratur vor. *Landolt-Börnstein*[1] entnehmen wir folgende Messungen von *Gaus, Abegg und Riesenfeld* und *Riesenfeld.*

Tabelle 5.

Temp.	Gr NH_3 100 gr H_2O	NH_3 Tens. mm
14,6	1,75	7,6
23	1,75	12,1
25	1,75	13,5
27	1,75	14,8
35	1,75	22,1

Ich habe nach den Werten der Tabelle die NH_3-Tension für einen NH_3-Gehalt von 17,5 $^{gr}/_L = 1{,}03\ ^{Mol}/_L$ für die Temperatur 18° zu 9,5 mm Hg interpoliert. Die Berechnung gestaltet sich nun folgendermassen: Zuerst wird die Konzentration des freien $NH_3 : [NH_3]$ aus dem Gesamt $NH_3 : [\Sigma NH_3]$ und $[H^{\cdot}]$ aus obiger Dissoziationsgleichung und der des Wassers

2) $[H^{\cdot}][OH'] = K_w = 0{,}72 \times 10^{-14}$ t = 18° *Sörensen*[2] berechnet

unter Beachtung, dass $[NH_4^{\cdot}] = [\Sigma NH_3] - [NH_3]$, woraus sich

3) $$[NH_3] = \frac{[\Sigma NH_3] \cdot K_w}{K_b [H^{\cdot}] + K_w} = 4{,}6 \times 10^{-8}\ ^{Mol}/_L.$$

ergiebt. Es wurde ausgegangen von einer Gesamtkonzentration an $NH_3 = 0{,}02\ ^{mg}/_L$ oder $1{,}14 \times 10^{-6}\ ^{Mol}/_L$. Von der vorhandenen Gesamtmenge sind also nur rund 4 % als freies NH_3, alles übrige als NH_4-Ion zugegen. Unter Voraussetzung der Proportionalität der Tension zum freien NH_3, berechnet sich aus der Tension 9,5 mm Hg bei 1,03 n NH_3, für $4{,}6 \times 10^{-8}$ n NH_3 die Partialtension $4{,}2 \times 10^{-7}$ mm Hg, entsprechend einem Gehalt in einer Atmosphäre, die im Gleichgewicht mit Meerwasser von obiger NH_3-Tension stünde, von *0,04 mg NH_3 in 100 m³*

[1] *Landolt-Börnstein:* Tabellen 1905 S. 168. Ref. aus *Abegg* und *Riesenfeld:* Zschr. phys. Ch. *40* 84 (1902). *Gaus:* Dissert. Breslau 1900. *Riesenfeld:* Zschr. phys. Ch. *45* 462 (1903).

[2] *S. P. L, Sörensen:* Enzymstudien II; Biochem. Zschr. *21* 164 (1902).

Luft. Wie nahe kommt dieser Wert den experimentellen Befunden betreffend des atmosphärischen Gehaltes? Data, die den hier in Rede stehenden Verhältnissen genügend entsprächen, giebt es zur Zeit nicht. Der NH_3-Gehalt der Luft ist bisher wenig untersucht. *Hanns*[1] Meteorologi entnehmen wir folgende Data. Im Park von Montsouris wurde als mehrjähriges Mittel zahlreicher Bestimmungen, die wenig variierten, *2 mg in 100 m³ Luft* gefunden. *Müntz und Aubin*[1] fanden auf dem Pic du Midi in 2880 m Höhe *1,35 mg,* also 30 bis 50 Mal höhere Werte als dem geforderten Gleichgewicht entspricht. Die Verhältnismässig grosse Unsicherheit der Ausgangszahlen bedingt zwar, dass Übereinstimmung nur betreffend der Grössenordnung verlangt werden kann. Auch ist es nicht wahrscheinlich, dass der NH_3-Gehalt der Luft über der Ostsee obenerwähnte Werte erreicht, sondern wahrscheinlich niedriger ist. Trotzdem ist die Differenz so gross, dass das Vorhandensein eines resultierenden Gleichgewichts als wenig wahrscheinlich erscheint, zumal da ich das Berechnungsresultat aus verschiedenen Gründen eher zu hoch als zu niedrig schätzen würde. Die angenommene Temperatur 18° ist nämlich höher als der Mitteltemperatur der nördlichen Ostsee entspricht. Der Ausgangs-Tensionswert wäre dem entsprechend niedriger zu nehmen. Sodann ist die elektrolytische Dissoziation des NH_3-Salzes nicht berücksichtigt. So gering die Totalkonzentration auch sein mag, so wird sie immer durch die anwesenden übrigen Salze zurückgedrängt. Sie kann mit genügender Annäherung in Rechnung gebracht werden durch Multiplikation des Ausdrucks-Gleichung 3 mit dem Dissoziationsgrade. Einen bedeutenden Unsicherheitsfaktor repräsentiert natürlich die Extrapolation des Tensionswertes auf die NH_3-Konzentration des Meeres. *R. E. Slades* Messungen und auch die der übrigen erwähnten Forscher bestätigen zwar die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für Konzentrationen von 1 n bis 0,01 n herab. Es giebt keinen Grund, die Gültigkeit desselben für niedrigere Konzentrationen zu bezweifeln, dieses jedoch offensichtlich nur für den Teil des NH_3, der in nichtdissoziierter

[1] Ref. *Hann:* Lehrbuch der Meteorologie. Leipzig 1901, S. 7.

Form zugegen ist. In 1 n. Lösung ist die NH_4-Konzentration ca 0,003 des totalen Gehaltes, in 0,01 n ca 3 %. Zwischen diesen Grenzen ist das Verteilungsgesetz auch für die Totalkonzentration zutreffend. Jedoch ist schon eine 0,001 n NH_3-Lösung zu 25 % dissoziiert und eine von der im Meerwasser herrschenden Konzentration zu ca 90 %. Hier kann also Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes nur für den undissoziierten Teil beansprucht werden. Eine diesbezügliche Untersuchung für ein Konzentrationsgebiet von 0,01 bis ca 0,001 wäre von Interesse und würde für die Zuverlässigkeit der in Rede stehenden Berechnungen von Bedeutung sein. Die angeführte Berechnungsweise beachtet den erwähnten Umstand, es bleibt nur die aus eventuellen unbekannten Einflüssen herrührende Unsicherheit.

Wenn die Annahme eines resultierenden Gleichgewichts zwischen Atmosphäre und Meer in Bezug auf Ammoniakstickstoff gemäss der angeführten Berechnung also wenig wahrscheinlich erscheint, so kann von einem Gleichgewicht in Bezug auf den gesamten gebundenen Stickstoff noch weniger die Rede sein. Das Meer würde demnach als ein grosser Konsument von Stickstoff zu betrachten sein, der von dem konsumierten praktisch nichts wiedergiebt. Indessen können die Darlegungen, wie schon erwähnt, keineswegs als definitive Beantwortungen der aufgeworfenen Fragen gelten. Sie dienen nur dem Zweck des Überblicks und zur Beurteilung in welcher Richtung hin diesbezügliche eingehendere Untersuchungen einzuleiten sind.

Meeresforschungsinstitut, Helsingfors.

SNABBMETODER VID DRIFTKONTROLL AV LUTAR FÖR FABRIKATION AV SULFATCELLULOSA.

Av G. K. BERGMAN.

I samband med handläggningen av vissa frågor inom sulfatcellulosafabrikationen ställdes Centrallaboratoriet inför uppgiften att angiva en metod lämplig att användas vid löpande driftkontroll av de vid denna fabrikation använda lutarna. En av de främsta betingelser en sådan metod bör äga är att vara snabbt utförd och tillika enkel. I praktiken spelar ju självfallet detta en mycket väsentlig roll, metodernas absoluta tillförlitlighet en väsentligt mindre, förutsatt att felen ligga inom rimliga gränser.

Metoder för analys av nämnda lutar saknas icke, sådana anföras såväl i större handböcker som i mera populära verk. Likväl synas skäl tala för att en mindre receptmässig framställning av ämnet än den i handböckerna vanliga icke skulle sakna sitt berättigande och måhända bidraga till införande av mera enhetlig behandling av denna driftkontroll vid sulfatcellulosaverken. Därför göres här ett försök att oberoende av andra framställningar [1] utgående från en exakt analysmetod förenkla och komplettera denna samt jämföra de värden de förenklade metoderna giva med exakta analysvärden.

I ett nyss utkommet verk av de bekanta cellulosaforskarna Schwalbe och Sieber [2] finner man en framställning av en mängd metoder tillämpliga på ifrågavarande fall. Likväl saknar man, trots den goda inblick man får i vad som i ämnet

[1] Se t. ex. Axel Solitander: Paperintekijän käsikirja sid. 115—117.

[2] Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie. Berlin. Julius Springer 1919.

föreslagits, en enkel, sammanfattande utläggning av frågan, vilket man väntar sig, alldenstund författarna i sitt företal anföra, att de „förenat sig till gemensamt arbete för kritisk sovring och praktisk prövning av det i facklitteraturen vitt strödda materialet“. Vissa fatala tryckfel och t. o. m. verkliga fel i de av författarna citerade källorna, vilka icke korrigeras, minska dock något värdet hos denna sammanställning.

Som bekant består den vid sulfatcellulosafabrikationen till användning kommande s. k. vitluten av en blandning av natriumhydroxid och natriumsulfid som huvudbeståndsdelar jämte något natriumkarbonat samt små mängder natriumsilikat och natriumsulfit resp. — tiosulfat samt större eller mindre mängd natriumsulfat. Vitluten beredes ur en lösning av sodasmältan den s. k. „lösaren“ genom kausticering med kalk. „Lösaren“ innehåller således huvudsakligen karbonat och sulfid jämte silikat och sulfit, men även något hydroxid, detta sistnämnda på den grund, att en del av vattnet från mesatvätten ledes tillbaka till lösaren.

För att bestämma de olika anionerna i dessa lösningar hava Lunge och Lohöfer [1] 1904 utarbetat en metod, som synes vara den i alla avseenden lämpligaste för ändamålet. I korthet nämnt består den däri, att man dels titrerar alkaliniteten med syra med såväl fenolftalein som metylorange som indikator, dels utför jodometriska titrationer av summan av sulfid och sulfit och av sulfit enbart samt ytterligare på vanligt sätt efter indunstning och behandling med saltsyra viktsanalytiskt bestämmer kiselsyran såsom SiO_2 samt i filtratet fäller och bestämmer svavelsyran såsom $BaSO_4$.

Härav framgår ju redan att metoden i sin helhet omöjligen låter sig tillämpas vid löpande driftkontroll, då ett betydligt antal prover dagligen måste analyseras på kort tid. Samma är fallet med Kirchners metod, [2] som enligt Schwalbe och Sieber vunnit burskap inom industrin. Kirchners metod, som egentligen är en tillämpning av Lunges metod för analys av Leblanc-råsoda, bestämmer dock i motsats till Lunge sulfiden

[1] Zeitschrift für angew. Chemie 14. 1125 (1901); Chemisch-technische Untersuchungsmethoden I. 450—453.

[2] Ernst Kirchner: Das Papier. 3 delen, 99—102.

genom titration med silverlösning — föga praktiskt redan av ekonomiska skäl — synes icke erbjuda en enda fördel framför Lunges och Lohöfers.

Enligt Lunge och Lohöfer bestämmer man vid titration med syra, helst saltsyra, under användning av metylorange såsom indikator i det allra närmaste totalmängden alkaliska beståndsdelar i luten nämligen:

$$\text{I.}\quad Na_2CO_3 + NaOH + Na_2S + Na_2SiO_3 + \tfrac{1}{2}Na_2SO_3$$

vid titration med fenolftalein som indikator däremot

$$\text{II.}\quad \tfrac{1}{2}Na_2CO_3 + NaOH + \tfrac{1}{2}Na_2S + Na_2SiO_3$$

Detta tillåta vi oss att förenkla på följande sätt:

Tager man i betraktande, att halten av silikat vid framställning av cellulosa ur trä är relativt obetydlig, och att halten av sulfit desslikes icke är synnerligen betydande, kan man för att möjliggöra en enkel approximativ bestämning av lutens viktigaste beståndsdelar anse, att man under användning av metylorange som indikator i huvudsak titrerar:

$$\text{I.}\quad Na_2CO_3 + NaOH + Na_2S$$

samt med fenolftalein som indikator:

$$\text{II.}\quad \tfrac{1}{2}Na_2CO_3 + NaOH + \tfrac{1}{2}Na_2S.$$

För att beräkna tre obekanta, Na_2CO_3, $NaOH$ och Na_2S behöva vi emellertid tre ekvationer. Den tredje ekvationen erhålles genom att bestämma sulfiden, varvid vi då medvetet förbise, att närvaron av sulfitet betingar ett för högt värde på denna kvantitet. Vi titrera därför sulfiden med jodlösning. Vi erhålla då den tredje ekvationen innefattande värdet för sulfiden:

$$\text{III}\quad Na_2S.$$

Uppgiften kan emellertid lösas enklare, under användning av blott en enda titrervätska, syra. För detta ändamål betjäna vi oss av den bekanta metoden att bestämma kaustika alkalier i närvaro av karbonat förmedelst titration med syra efter tillsats av ett överskott bariumkloridlösning; härvid bestämmer man med fenolftalein som indikator:

IV. $NaOH + {}^1/_2\, Na_2S$

Beroende på huru vi önska kombinera tre av ovanstående fyra reaktioner, få vi något olika förfarande vid bestämning och beräkning av karbonat, hydroxid och sulfid. Beteckna vi det vid titrationerna åtgångna antalet kubikcentimeter normallösning per viss mängd lut t. ex. sålunda:

10 ccm lut vid titrationen med syra,	metylorange....	a ccm n/1
„ „ „ „ „ „ „	fenolftalein.....	b „ „
„ „ „ „ „ „ „	bariumklorid och fenolftalein	c „ „
„ „ „ „ „ „	jod.....	d „ „

erhålla vi följande uttryck och ur dem beräknade värden för Na_2CO_3, $NaOH$ och Na_2S i 10 cm³ lut uttryckta i a, b, c och d.

Enbart alkalimetriska titrationer.

I. $Na_2CO_3 + NaOH + Na_2S = a$
II. $\frac{1}{2} Na_2CO_3 + NaOH + \frac{1}{2} Na_2S = b$
IV. $NaOH + \frac{1}{2} Na_2S = c$

$Na_2CO_3 = 2\,(b-c)$ ccm n/1
$NaOH = 2\,b-a$ „ „
$Na_2S = 2\,(a+c-2\,b)$ „ „

Alkalimetrisk och jodometrisk titration.

A)
I. $Na_2CO_3 + NaOH + Na_2S = a$ ccm n/1
II. $\frac{1}{2} Na_2CO_3 + NaOH + \frac{1}{2} Na_2S = b$ „ „
III. $Na_2S = d$ „ „

$Na_2CO_3 = 2\,(a-b) - d$ ccm n/1
$NaOH = 2\,b-a$ „ „
$Na_2S = d$ „ „

B)
I. $Na_2CO_3 + NaOH + Na_2S = a$ ccm n/1
III. $Na_2S = d$ „ „
IV. $NaOH + \frac{1}{2} Na_2S = c$ „ „

$Na_2CO_3 = a-c-\frac{1}{2}\,d$ ccm n/1
$NaOH = c-\frac{1}{2}\,d$ „ „
$Na_2S = d$ „ „

Av dessa tre förslag är det enbart alkalimetriska tvivelsutan det enklaste, i det att blott en enda titrervätska och två indikatorer erfordras, vilket är en obestridlig fördel vid fabrikskontroll. Lunge och Lohöfer uttala visserligen sin förkastelsedom över användningen av bariumkloridmetoden i närvaro av silikat, i det att de påvisat, att blott en del av silikatet, 50 à 60 %, utfälles ur lösningen. Då vi emellertid vid övriga titrationer förbise hela silikatmängden, behöva vi i detta sammanhang icke rygga för att använda bariumkloridmetoden, förutsatt att vi i övrigt riktigt tyda densamma. Egendomligt nog synes i litteraturen ofta feltydning av densamma föreligga. Lunge själv gör i annat sammanhang vid analys av Leblancråsoda i sin bekanta handbok Chemisch-technische Untersuchungsmethoden i samtliga upplagor[1] sig skyldig till att utan reservation identifiera resultaten av två mycket olika titrationer, den med metylorange och den med fenolftalein som indikator, och rekommenderar specielt den sistnämnda och tillägger „hierbei wird auch das Schwefelnatrium mit als Ätznatron bestimmt“. I själva verket är förhållandet ju det, att man vid användning av metylorange titrerar hydroxiden + *hela* sulfiden, vid användning av fenolftalein däremot hydroxiden + *hälften* av sulfiden. Samma fel begår Christiansen och tyvärr just vid bestämning av verksamma alkalier i lutar för cellulosafabrikation.[2]

Vår undersökning avser således att ådagalägga, huruvida ovanstående förkortade approximativa metoder äro användbara och i vilken grad de på grund av dem beräknade värdena på karbonat, hydroxid och sulfid avvika från de exakta värdena enligt Lunge och Lohöfer.

Analyserna utföras på följande sätt:

Av den ursprungliga luten avpipetteras 100 cm³ och utspädes med kallt möjligast luftfritt vatten till 1 liter. Lösningen filtreras. För de alkalimetriska bestämningarna avpipetteras 100 cm³ (= 10 ccm urspr. lut) som kyles väl, varpå titrationen sker med n/1 saltsyra efter tillsats av fenolftalein under ständig, jämn, men icke alltför stark rörelse hos flaskan. Då man närmar sig indikatorns omslagspunkt, bör man avvakta inverkan av syran

[1] Se t. ex. nämda verk: Femte upplagan 1904. Bd. I sid. 432.
[2] Über Natronzellstoff sid. 45.

droppe för droppe med tillräckligt långt uppehåll mellan dropparna. Då någon rosanyans icke längre med säkerhet kan observeras hos lösningen, annoteras antalet åtgångna kubikcentimeter. Detta är = b. Härpå fortsättes titrationen på samma sätt efter tillsats av metylorange och titreras till rosa. Detta resultat är = a.

Vid titration med fenolftalein som indikator efter tillsats av bariumklorid titreras direkt, utan att fällningen alls behöver avsätta sig[1] och förfares i övrigt så, som vid bestämning av b. Resultatet angiver värdet på c.

Beaktas bör att tillräcklig mängd bariumkloridlösning tillsättes. Om denna lösning är 10 % $Ba\,Cl_2 + 2\,H_2\,O$, (= 0,96 n) torde 30 cm^3 städse förslå.

Vid bestämning av sulfiden eller m. a. o. värdet på d, avpipetteras 50 cm^3 n/10 jodlösning, vilken ansyras med ättiksyra, varpå man till jodlösningen fogar 25 cm^3 av den på beskrivet sätt utspädda luten. Ett överskott av jodlösning bör härvid kvarstå, vilket återtitreras med n/10 natriumtiosulfatlösning eller arsenitlösning. Resultatet omräknas till 100 cm^3 utspädd lut och det sålunda funna värdet är = d.

Såsom analysmaterial stod till vårt förfogande särskilda prover på sodalut och vitlut, som på begäran med tillmötesgående tillhandahållits laboratoriet av några av våra sulfatcellulosafabriker.

Bland de analyser, som utförts, utvälja vi några, en sodalut och en vitlut från var fabrik och äro resultaten sammanställda i närslutna tabell. Samtliga titrationer utfördes dubbelt; medeltalen äro införda i tabellen såsom värden på a, b, c och d. Parallelt analyserades lutarna fullständigt enligt Lunge—Lohöfer; silikatet är angivet i samma mått, cm^3, som övriga beståndsdelar, men äro värdena på sulfatmängden såsom icke stående i direkt samband med de titrimetriska bestämningarna icke bifogade, icke heller lutarnas specifika vikter och Beaumé grader. Omräkning av de i tabellen angivna värdena, cm^3 n/1 per 10 cm^3 lut, till gram per liter sker ju i detta fall mycket enkelt genom multiplikation av antalet kubikcentimeter med $^1/_{10}$-ekvivalent av det ämne, som skall bestämmas.

---

[1] Jmfr F. W. Küster: Zeitschrift f. anorg. Chem. 13. 127 (1897).

Analyser av sodalut och kausticerad vitlut, resultaten angivna i cm^3 $^n/_1$ per 10 cm^3 lut.

	Sodalut												Vitlut											
	Lunge-Lohöfer	Alkalimetriska titrationer	Alkalimetrisk och jodometrisk titration		Lunge-Lohöfer	Alkalimetriska titrationer	Alkalimetrisk och jodometrisk titration		Lunge-Lohöfer	Alkalimetriska titrationer	Alkalimetrisk och jodo metrisk titration		Lunge-Lohöfer	Alkalimetriska titrationer	Alkalimetrisk och jodometrisk titration		Lunge-Lohöfer	Alkalimetriska titrationer	Alkalimetrisk och jodometrisk titration		Lunge-Lohöfer	Alkalimetriska titrationer	Alkalimetrisk och jodometrisk titration	
			A	B			A	B			A	B			A	B			A	B			A	B
a	—	40,90	40,90	40,90	—	41,90	41,90	41,90	—	33,85	33,85	33,85	—	40,40	40,40	40,40	—	42,10	42,10	42,10	—	38,70	38,70	38,70
b	—	23,50	23,50	—	—	24,00	24,00	—	—	20,65	20,65	—	—	29,37	29,37	—	—	32,90	32,90	—	—	30,65	30,65	—
c	—	11,00	—	11,00	—	12,25	—	12,25	—	12,10	—	12,10	—	23,30	—	23,30	—	30,35	—	30,35	—	28,15	—	28,15
d	—	—	9,92	9,92	—	—	12,68	12,68	—	—	10,32	10,32	—	—	10,08	10,08	—	—	14,56	14,56	—	—	11,52	11,52
$Na_2\,CO_3$	24,88	25,00	24,88	24,94	23,12	23,50	23,12	23,31	16,08	17,10	16,08	16,59	11,98	12,14	11,98	12,06	3,84	5,10	3,84	4,47	4,58	5,00	4,58	4,79
$Na\,OH$	5,49	6,10	6,10	6,04	5,95	6,10	6,10	5,91	7,48	7,45	7,45	6,94	18,21	18,34	18,34	18,26	23,74	23,70	23,70	23,07	22,70	22,60	22,60	22,39
$Na_2\,S$	9,52	9,80	9,92	9,92	12,12	12,30	12,68	12,68	9,64	9,30	10,32	10,32	9,68	9,92	10,08	10,08	14,00	13,30	14,56	14,56	10,88	11,10	11,52	11,52
$Na_2\,SO_3$	0,40	—	—	—	0,56	—	—	—	0,68	—	—	—	0,40	—	—	—	0,56	—	—	—	0,64	—	—	—
$Na_2\,Si\,O_3$	0,81	—	—	—	0,43	—	—	—	0,31	—	—	—	0,33	—	—	—	0,24	—	—	—	0,22	—	—	—
$Na\,OH + Na_2\,S$	15,01	15,90	16,02	15,96	18,07	18,40	18,78	18,59	17,12	16,75	17,77	17,26	27,89	28,26	28,24	28,34	37,74	37,00	38,26	37,63	33,58	33,70	34,12	33,91
Kausticiteten i %: $\frac{100\,(Na\,OH + Na_2\,S)}{a}$	36,7	38,9	39,1	39,0	43,1	43,9	44,8	44,4	50,5	49,5	52,5	51,0	69,0	70,0	69,9	70,1	89,6	87,9	90,9	89,4	86,8	87,0	87,9	87,9
Kausticiteten i %: $\frac{100\,b}{a}$	57,5				57,2				61,0				72,6				78,1				79,1			

Såsom av tabellerna framgår är halten av silikat och sulfit hos lutarna icke synnerligen betydande. De fel man begår genom att lämna dessa kvantiteter obeaktade äro därför icke häller större, än att de föreslagna enkla metoderna och beräkningssätten väl synas kunna användas. Förblir halten av silikat och sulfit ungefär konstant under driften, komma resultaten av analyserna att på ett fullt tillfredsställande sätt ådagalägga växlingarna hos huvudbeståndsdelarna hydroxid, sulfid och karbonat. På rent matematisk väg kan man lätt åskådliggöra var felen utjämnas och var de hopa sig. Så t. ex. konstaterar man, att man vid användning av den alkalimetrisk-jodometriska metoden A vid beräkning av karbonatet enligt formeln $Na_2CO_3 = 2(a-b) - d$ städse erhåller ett fullt exakt värde på denna kvantitet beroende därpå, att vid beräkningen inverkan av kvantiteterna silikat och sulfit helt och hållet elimineras, vore de än så stora, men å andra sidan är det lätt påvisbart, att värdena på karbonatet vid användning av den enbart alkalimetriska metoden $Na_2CO_3 = 2(b-c)$ i de flesta fall utfaller för högt, i ty att silikatfelet ingår i denna kvantitet. I sistnämnda fall spelar likväl även ett par kemiska faktorer in, nämligen det kända sakförhållandet, att vid titration av karbonater med fenolftalein som indikator omslaget sällan exakt infaller på den punkt då hälften av karbonatet neutraliserats, — en omständighet som ligger utom ramen för denna uppsats — och den tidigare berörda inexaktheten hos bariumkloridmetoden.

Att sulfidhalten vid jodometrisk titration, bestämning av d, alltid utfaller så mycket för högt, som lutens halt av sulfit betingar, ligger i sakens natur. Med nu och då utförda kontrollbestämningar av silikat och sulfit kan man ju lätt övervaka, huruvida felen överskrida rimliga gränser, och även om detta bleve förhållandet, kan man genom införande av lämplig korrektion justera värdena.

Vid de flesta fabriker, kanske vid alla, opererar man med en bestämning av kausticiteten, d. v. s. man angiver ett visst talförhållande såsom mått på i huru hög grad sodaluten kausticerats, och detta sålunda, att man titrerar luten såväl med fenolftalein som med metylorange som indikator och beräknar

förhållandet mellan de förbrukade kvantiteterna normalsyra uttryckt i procent, eller med andra ord man beräknar enligt de beteckningar vi ovan använt, talvärdet $\frac{100\,b}{a}$; ju större detta tal är, desto högre är kausticiteten. Denna beräkning innebär ingen som helst bestämning av ekvivalentförhållandet mellan kaustika alkalier och totalalkaliniteten, utan är ett värde utan någon exakt betydelse. Däremot kan man genom att jämföra värdena mellan fenolftaleintitrationen hos sodaluten och hos vitluten bestämma kausticitetens *tillväxt* vid oförändrad totalalkalinitet, men ej dess absoluta värde.

En lösning av enbart rent natriumkarbonat har enligt beräkningen $\frac{100\,b}{a}$ en teoretisk kausticitet av 50 %. Det kan således enligt detta icke finnas en lut med mindre kausticitet än 50 %, oaktat sådan lut i själva verket icke alls är kausticerad. Vid det rena natronförfarandet är därför denna metod för bestämning av kausticiteten av nästan ingen betydelse. Vid sulfatförfarandet ställer sig saken något annorlunda. Här tillkommer sulfiden, som räknas till de verksamma alkalierna, men som gentemot de nämnda indikatorerna reagerar på liknande sätt som natriumkarbonatet. I det fall att den i luten förefintliga sulfidmängden är ekvivalent med den i densamma förefintliga sodamängden, angiver $\frac{100\,b}{a}$ det riktiga värdet på kausticiteten. Är sodamängden i denna betydelse högre än sulfidmängden, erhålles såsom resultat av titrationerna ett för högt värde på kausticiteten, är den lägre ett för lågt värde. Det beror således på de rådande förhållandena, huruvida denna metod giver riktiga eller oriktiga värden. Avser man att städse erhålla riktiga värden på kausticiteten och definierar man densamma såsom förhållandet mellan verksamma alkalier och totalalkali, de förras mängd uttryckt i procent av totalmängden, må man därför beräkna den blott på grund av en analys, som beaktar halten av hydroxid, sulfid och totalalkalinitet. I tabellerna är för jämförelsens skull resultaten av olika beräkningssätt införda, och ovanstående utläggning erhåller där ett förtydligande.

Åbo i mars 1920.

ABSORPTIONSFÖRSÖK MED SPHAGNUMTORV.

Av R. STIGELL och BERTEL GEITLIN.

I avsikt att utröna Sphagnumtorvens förmåga att ur lösningar upptaga och binda kalk ha tvänne serier av absorptionsförsök blivit utförda. Då härvid några intressanta resultat vunnits, ha vi ansett dessa värda att i korthet publiceras.

Försöken utfördes med tvänne olika torvprov, vilka härvid användes med sin naturliga höga vattenhalt. Sålunda innehöll prov I 85,0 % och prov II 80,6 % vatten. Kalken gavs i form av $CaCl_2$-lösningar. Jord och lösning omskakades i flaskor under 10 timmars tid vid konstant temperatur (+ 25° C) i termostat, varefter blandningen ställdes att klarna vid samma temperatur. Den klara lösningen uttogs sedan med hävert och analyserades. Vid vardera försöksserien hölls förhållandet mellan mängden jord och lösning konstant, medan lösningens koncentration vid de olika försöken varierades.

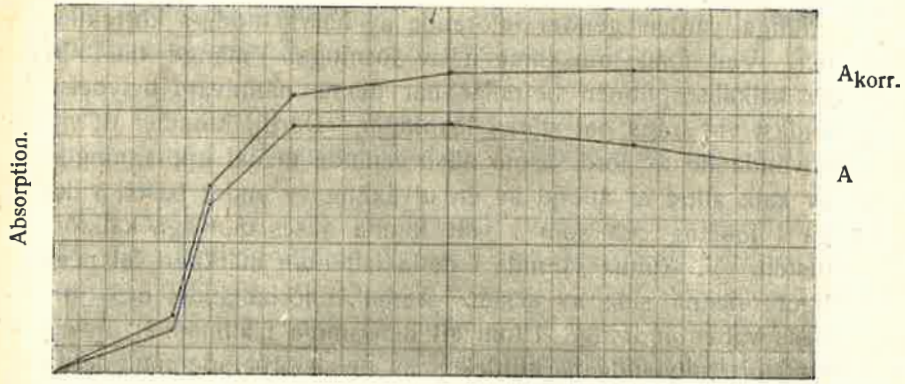
Vid serie I (prov I) användes en jordmängd, motsvarande 22,32 g. torrsubstans på 1000 cm^3 lösning. Resultaten äro sammanställda i tab. I, och angiva talen gram CaO. Lösningens begynnelsekoncentration C_0 (gram CaO pro 1000 cm^3) har beräknats, varvid hänsyn tagits jämväl till den använda jordmängdens vattenhalt, som sålunda antagits verka utspädande på den faktiskt tillsatta $CaCl_2$-lösningen. Jämviktskoncentrationen C har analytiskt bestämts. Absorptionen A har såsom brukligt är vid dylika försök beräknats ur skillnaden emellan begynnelse- och jämviktskoncentrationerna $C_0 - C$ och skall sålunda angiva den mängd CaO, som absorberats av den i beröring med 1000 cm^3 lösning stående jordmängden, i detta fall 22,32 g. (torrs.).

Serie I.

Tab. I.

N:o	C_0	C	$\frac{C\ (1000-v)}{1000}$	A	A korr.
1	6,181	4,540	3,966	1,641	2,215
2	12,362	5,925	5,176	6,437	7,186
3	18,543	9,080	7,931	9,463	10,612
4	24,724	15,160	13,242	9,564	11,482
5	30,905	22,060	19,270	8,845	11,635
6	37,086	29,135	25,449	7,951	11,637

Man finner att kalkabsorptionen (A) är synnerligen stark samt uppnår ett maximum (N:o 4). Vid ytterligare ökning av den tillsatta lösningens koncentration minskas värdet på A åter småningom. Absorptionskurvans förlopp framgår tydligt av den grafiska framställningen (fig. I).



Jämviktskoncentration. Fig. 1.

Ett absorptionsmaximum har tidigare i några fall blivit konstaterat. Sålunda fann Schmidt[1] vid försök med kol och ättiksyra att absorptionen icke ökades utöver ett bestämt belopp, huru mycket koncentrationen hos lösningen än stegrades. På grund härav uppställde Schmidt även en ny formel för relationen emellan absorptionen och jämviktskoncentrationen i stället för Freundlichs dittills använda exponentialekvation $\frac{x}{m} = \alpha \cdot C^{\frac{1}{P}}$, enligt vilken den absorberade mängden icke kan

[1] G. C. Cchmidt, Zeitschr. f. Phys. Chemie. LXXIV. 689. (1910).

uppnå någon icke överskridbar gräns. Emellertid visade Williams[1], att de av Schmidt erhållna värdena på absorptionen icke voro riktiga, då desamma beräknats under den falska förutsättningen att lösningens mängd är densamma före och efter inträdande jämvikt. Denna förändras nämligen dels därigenom att en del lösta ämnen genom absorptionen försvinner ur lösningen, dels även på grund av det absorberande ämnets förmåga att i beröring med en lösning binda en viss kvantitet lösningsmedel. Williams omräknade Schmidts värden för absorptionen under införande av korrektion för den absorberade ättiksyran och fann att något maximum icke mera uppnåddes.

Vid beräkning av A i tab. I ur differensen emellan C_0 och C ha även vi antagit, att lösningens mängd förblivit konstant, och att någon vattenbindning genom jorden icke förekommit. Det gäller sålunda för oss att försöka rätta dessa synbarligen oriktiga värden genom införande av härvid nödiga korrektioner. Vad först minskningen av lösningens mängd till följd av kalkabsorptionen beträffar har denna nämnvärd betydelse endast vid fråga om starka lösningar. Därtill kommer att vid användande av jord såsom absorberande medel upptagningen av kalk alltid är åtföljd av en utväxling av andra baser, vilka gå i lösning och som i vikt kunna anses motväga kalkförlusten. Vi kunna sålunda i detta fall utan märkbart fel negligera denna sida av saken. Annat är förhållandet med jordens vattenbindning. Utom att densamma i allmänhet utövar ett stort inflytande på storleken av de absorberade mängderna upplösta ämnen, erbjuder dess exakta bestämmande svårigheter. Man har nämligen tillsvidare icke lyckats utröna, huru mycket en absorberande fast kropp i beröring med en lösning upptager av lösningsmedlet. Enligt ett av v. Bemmelen[2] gjort antagande skulle visserligen vattenabsorptionen ur utspädda lösningar vara ungefär lika med den vattenmängd den fasta kroppen upptager i en vid samma temperatur med fuktighet mättad atmosfär. Detta vore sålunda en följd av att vattnets

[1] A. M. Williams. Medd. fr. K. Vet. Akad. Nobelinst. II. N:o 27. (1913).
[2] J. M. von Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 23. III. (1900).

ångtension vid samma temperatur är densamma vare sig detsamma befinner sig i gas- eller flytande form. I enlighet härmed vore en olikhet i detta avseende i mera koncentrerade lösningar att förvänta beroende på det upplösta ämnets inverkan på lösningens ångtension. Emellertid kunna betänkligheter hysas gentemot v. Bemmelens antagande, och i själva verket häntyda många omständigheter på att kolloider i gelform i beröring med vattenlösningar förmå binda vatten i kvantiteter, som avsevärt överstiga de värden, som erhållas vid hygroskopicitetsbestämningar. Även har den ene av oss[1] genom absorptionsförsök med kärrjord och $CaCl_2$-lösningar, varvid serier med varierande jordmängd emot lika mängd lösning av samma koncentration utfördes, lett i bevis, att vattenbindningen är betydande, ehuru dess belopp till följd av de oundvikliga analysfelen vid bestämning av jämviktskoncentrationerna icke kunnat exakt angivas. Rent teoretiskt betraktat bör vattenbindningen vara olika, beroende på om den fasta substansen befinner sig i beröring med vatten i flytande form eller i gasformigt tillstånd, då helt visst ytspänningen, som enligt Gibbs teori är av avgörande betydelse vid absorptionen, är en annan vid gränsytan fast — flytande än vid ytan fast — gasformig.

Då sålunda en exakt bestämning av vattenbindningens storlek icke kunnat utföras, ha vi i tab. I uträknat korrigerade värden för kalkabsorptionen ($A_{korr.}$) under antagandet att jorden i beröring med lösningen skulle binda så mycket vatten, att den komme att innehålla ungefär den vattenmängd, som jorden innehade i sitt naturliga tillstånd vid försökstillfället, d. ä. 5,7 g. vatten pro 1 g. torr jord. Man skall väl invända att införandet av en korrektion, vars storlek baserar sig på en dylik mer eller mindre godtycklig uppskattning, icke är berättigat. I varje fall få vi genom ett dylikt tillvägagångssätt en uppfattning om, *i vilken riktning* ett hänsynstagande till vattenbindningen i jorden verkar på kalkabsorptionens storlek. Såsom vi skola visa kunna även intressanta slutledningar dragas ur de sålunda beräknade värdena för $A_{korr.}$

[1] Bertel Geitlin. Övers. av Finska Vet.-Soc. Förhandl. LVII. Avd. A. N:o 20. (1915).

För att nu beräkna den mängd kalk jorden vid våra undersökningar undandrager lösningen skall sålunda observeras, att lösningens mängd vid jämvikt icke är 1000 cm, från vilken volym vi vid beräkningarna utgått, utan att densamma bör minskas med det vatten den i beröring med ifrågavarande mängd lösning stående jorden förmår binda. Betecknas denna vattenmängd med v (i gram) är $CaCl_2$-lösningens verkliga mängd vid jämvikt endast 1000-v. Den kalkmängd som uppvisas i lösningen är då endast $\frac{C\ (1000-v)}{1000}$ och

$$A_{korr.} = C_0 - \frac{C\ (1000-v)}{1000}$$

I vårt speciella fall förutsättes att 15 g. torr jord i beröring med $CaCl_2$-lösningar binder 85 g. vatten, vilket för 22,32 g. jord motsvarar icke mindre än 126,5 g. vatten. Detta tal angiver sålunda v. Ur tab. I finner man de för de olika försöken erhållna värdena för $A_{korr.}$ samt $\frac{C\ (1000-v)}{1000}$, vilka sistnämnda utgöra 87,35 % av C.

Jämföras nu talen för A och $A_{korr.}$ med varandra, finner man att de senare äro större samt att skillnaden växer med lösningens koncentration. Synnerligen tydligt framgår detta förhållande ur den grafiska framställningen (fig. I). Man ser att $A_{korr.}$, sedan maximum uppnåtts, bibehåller sitt värde vid ökad C-koncentration, medan A under samma omständigheter minskas. Vi ha sålunda i detta fall kommit till *ett tydligt maximum för kalkabsorptionen genom sphagnumtorv,* ehuru tillbörlig hänsyn tagits till jordens vattenbindning. Man kunde väl få kurvan för $A_{korr.}$ att stiga yttermera i någon mån, om vattenbindningen kunde tänkas vara större än vad ovan antagits. Detta är emellertid högst osannolikt, då jorden även innehåller ämnen av icke kolloidal natur. Vidare torde man av A- och $A_{korr.}$-kurvornas förlopp utan tvivel kunna sluta, att den senare har ett riktigare förlopp, ty det synes vara oförklarligt varför jorden vid stegrad C-koncentration åter skulle avgiva kalk till lösningen, sedan densamma en gång blivit absorptivt mättad — något som inträffar, om A-kurvan vore den rätta. Härav kunna vi sluta, att de grunder, på

vilka beräkningen av värdena för $A_{korr.}$ baserar sig, äro riktiga, och att *vattenbindningen verkligen uppnår ungefär den storlek, som här blivit förutsatt.* Därjämte må framhållas, att en korrektion, grundad på den hygroskopiskt bundna vattenmängden icke vore tillräcklig för att ändra A-kurvans förlopp så att densamma, sedan maximum blivit uppnått, ginge parallellt med abscissaxeln.

Då jorden upptager såväl kalk som vatten kan det vara av intresse att uträkna koncentrationen hos en lösning, som tänkes sammansatt av den från lösningen upptagna kalken och hela det vid jorden bundna vattnet, samt att jämföra denna med C. Resultatet framgår av tab. 2, varest koncentrationen hos den sålunda bundna lösningen betecknats med c. (g. pro 1000 cm^3).

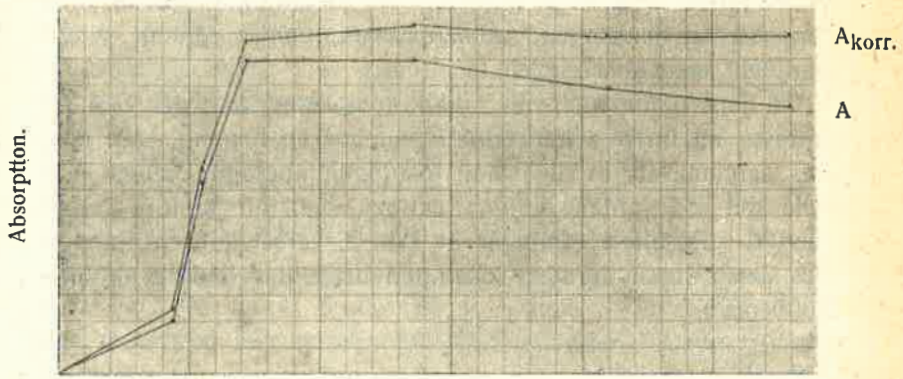
Tab. 2.

N:o	c.	C.	c:C.
1	17,510	4,540	3,86
2	56,807	5,925	9,59
3	83,890	9,080	9,24
4	90,768	15,160	5,99
5	91,978	22,060	4,17
6	91,992	29,135	3,16

Man ser att c i vissa fall är ända till 10 gånger större än C, varav framgår, att torven har en synnerligen stark absorptionskraft för kalk. Vid yttermera skeende ökning av C kommer självfallet förhållandet c:C att minskas, då ju c förblir konstant, sedan maximum för kalkabsorptionen uppnåtts. c:C erhåller värdet 1 d. ä. de båda koncentrationerna bliva lika, då C uppnått värdet 92. Detta inträffar, då $CaCl_2$-lösningens jämviktskoncentration är c. 3,3 normal.

Serie II utfördes i och för kontroll på samma sätt som föregående serie med vitmossa, innehållande 80,6 % vatten. Jordmängden (torrsubst.) pro 1000 cm lösning utgjorde i detta fall 23,07 g. Värdet för v uppgår till 95,85 g. och vattenbind-

ningen pro 1 g. torr jord är 4,2 g. eller något mindre än vid föregående serie. Resultaten äro sammanställda i tab. 3, och absorptionskurvornas förlopp framgår av den grafiska framställningen (fig. 2).



Jämviktskoncentration. Fig. 2.

Serie II.

Tab. 3.

N:o	C_0	C	$\frac{C\ (1000-v)}{1000}$	A	$A_{korr.}$
7	6,390	4,380	3,960	2,010	2,430
8	12,780	5,470	4,946	7,310	7,834
9	19,171	7,200	6,510	11,971	12,661
10	25,561	13,580	12,278	11,981	13,283
11	31,951	21,060	19,041	10,891	12,910
12	38,241	27,975	25,294	10,266	12,947

Man finner att resultatet i huvudsak är likartat med det, som vid serie I erhållits. Värdet för A nedgår vid ökad C-koncentration, medan $A_{korr.}$ under samma förhållanden blir någorlunda konstant. En obetydlig minskning kan visserligen ännu skönjas, vilket synes tyda på att värdet för vattenbindningen i detta fall antagits för låg. Under förutsättning av en lika stor vattenbindning som i föregående serie skulle $A_{korr.}$-kurvan efter uppnått maximum jämväl förlöpa nästan alldeles parallellt med abscissaxeln.

I tab. 4 ha värdena för den inre lösningens koncentration c och deras förhållande till C sammanställts.

Tab. 4.

N:o	c	C	c:C
7	25,352	4,380	5,79
8	81,732	5,470	14,94
9	132,090	7,200	18,35
10	138,580	13,580	10,20
11	134,690	21,060	6,40
12	135,080	27,975	4,83

Här ha vi i några fall erhållit ännu högre värden för c:C än i föregående serie. Förhållandetalet närmar sig talet 1, då jämviktskoncentrationen C, uttryckt i CaO, ökas till 135—138 gram, motsvarande en $CaCl_2$-lösning med en styrka av c. 4,8 normal.

Huvudresultaten av absorptionsförsöken med sphagnumtorv och $CaCl_2$-lösningar kunna sammanfattas i följande punkter:

1) Sphagnumtorv visar en synnerligen stark absorptionskraft för kalk.

2) Absorptionen stiger med lösningens jämviktskoncentration och uppnår slutligen ett maximum. Jorden är då absorptivt mättad med avseende å kalk och förmår icke vidare upptaga därav, även om lösningens koncentration starkt ökas.

3) Av absorptionstalen framgår vidare, att sphagnumtorv i beröring med utspädda $CaCl_2$-lösningar håller bundet betydande vattenmängder, ty i annat fall skulle det omöjliga inträffa, att torven sedan absorptionsmaximum uppnåtts, vid ytterligare stegring av koncentrationen hos lösningen till den sistnämnda skulle återgiva kalk. Storleken av det sålunda bundna vattnet kan approximativt uppskattas till c. 4—6 gram pro 1 gram torr jord.

Undersökningarna ha utförts på initiativ av Dr. Prof. Arthur Rindell å agrikulturkemiska laboratoriet vid Universitetet i Helsingfors.

EN GRIGNARDSTUDIE.

Av G. J. ÖSTLING.

Som känt framställas tertiära alkoholer enligt Grignard genom att låta karbonsyreestrar eller klorider droppa till alkylmagnesiumhaloider i eterlösning. *Grignard* säger [C. r. *132*, 683 (1901)], att reaktionen sannolikt sker i två faser enligt följande schema:

$$\text{I.}\quad CH_3\,Mg\,J + R\cdot COCl = R-C\begin{cases}O\,Mg\,J\\CH_3\\Cl\end{cases}$$

$$\text{II.}\quad R\cdot C\begin{cases}O\,Mg\,J\\CH_3\\Cl\end{cases} + CH_3\,Mg\,J = R-C\begin{cases}O\,Mg\,J\\CH_3\\CH_3\end{cases} + Mg\,J\,Cl$$

och ställer även i utsikt [C. r. *138*, 152 (1904)] en undersökning i syfte att söka utröna om reaktionen kan begränsas till bildning av keton. Grignard har emellertid icke, så vitt jag kunnat finna, senare meddelat något härom.

Uti en välrenommerad franskspråkig lärobok i organisk kemi (Swartz) upptages bland framställningsmetoder för ketoner även alkylmagnesiumhaloiders inverkan på syrehaloider, och reaktionsmekanismen vid bildningen av tertiära alkoholer förklaras på annat ställe i boken vara följande:

$$\text{I.}\quad CH_3\,Mg\,J + R\cdot CO\,Cl = R\cdot CO\cdot CH_3 + Mg\,J\,Cl$$

$$\text{II.}\quad R\cdot CO\cdot CH_3 + CH_3\,Mg\,J = \begin{matrix}R\\CH_3\end{matrix}\!\!>C\begin{cases}O\,Mg\,J\\CH_3\end{cases}$$

Alkylmagnesiumhaloiderna visa ju i huvudsak reaktionsförhållanden, som äro analoga med de tidigare vid organiska synteser allmänt använda zinkalkylernas. *Freund* [A. *118*, 1

(1861)] har till först visat att ketoner bildas, då zinkalkyler inverka på syreklorider:

$$\text{I.}\quad CH_3\cdot C\begin{cases}O\\Cl\end{cases} + Zn\,(CH_3)_2 = CH_3\cdot C\begin{cases}O\,Zn\,CH_3\\CH_3\\Cl\end{cases}$$

$$\text{II.}\quad CH_3\cdot C\begin{cases}O\,Zn\,CH_3\\CH_3\\Cl\end{cases} + H_2O = CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + Zn\,(OH)\,Cl + CH_4.$$

Pawlow [A. *188*, 110 (1877)] har även senare funnit, att man erhåller ketoner med 80 % utbyte vid inverkan av en mol zinkalkyl på två mol. syreklorid. En hel mängd ketoner hava av olika forskare framställts enligt denna metod.

Vid genomseende av den kemiska litteraturen har jag funnit följande synteser av ketoner med grignardreagens och syreklorider eller -estrar.

Oddo [B. *43*, 1075 (1910)] har genom att låta α-pyrrylmagnesiumhaloid inverka på syreklorider erhållit från pyrrol härledda ketoner. *S. F. Acree* [B. *37*, 628 (1904)] lät benzoylklorid inverka på α-naftylmagnesiumbromid i avsikt att framställa karbinol, men erhöll i stället i gott utbyte fenyl-α-naftylketon. *R. Meyer* och *K. Tögel* [A. *347*, 71 (1906)] hava med ett utbyte av 31 % genomfört följande reaktion:

$$C_6H_5\cdot COBr + Br\,Mg\,CH_2\cdot COO\,C_2H_5 =$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot COO\,C_2H_5 + Mg\,Br_2$$

och likaså med 38 % utbyte erhållit acetättikester genom att låta en mol acetylklorid droppa till en mol magnesiumbromättikester i eterlösning:

$$CH_3\cdot CO\,Cl + Br\,Mg\,CH_2\cdot COO\,C_2H_5 =$$
$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COO\,C_2H_5 + Mg\,Br\,Cl$$

L. Gatterman och *F. Maffezoli* [B. *36*, 4152 (1903)] hava framställt aldehyder med klena utbyten från myrsyreester och grignardreagens samt diacetyl från oxalester och ställa i utsikt framtida försök att genom inverkan av grignardreagens på homologer till myrsyreester framställa ketoner.

Det syntes mig sålunda vara av intresse att låta några lätt tillgängliga syreklorider och alkylmagnesiumhaloider inverka

på varandra under betingelser, som kunde antagas gynna bildningen av ketoner. Försöken, som utförts vid kemiska laboratoriet av fröken *Mary af Schultén,* för vars intresserade arbete jag ber att få uttrycka min tacksamhet, bedrevos så, att en mol av alkylhaloidens magnesiumförening fick droppa till något mer än en mol av syrekloriden. Under sådana förhållanden finnes ju ständigt syreklorid i överskott, och utsikterna borde vara de gynnsammaste för att begränsa reaktionen till den första leden i det av Grignard antagna reaktionsschemat. Reaktionsprodukterna sönderdelades därefter med vatten och undersöktes på vanligt sätt. Försöksbetingelserna varierades något genom användande av olika temperaturer och olika långa tider för inverkan. Även användes i en del fall xylol som lösningsmedel i stället för eter. Syrekloriderna som användes voro acetylklorid och benzoylklorid. Alkylhaloiderna voro etyljodid, fenylbromid och pinenhydroklorid.

Resultatet blev emellertid icke det, som man med kännedom om zinkalkylernas reaktionsförhållanden hade kunnat vänta sig. Endast i ett fall iakttogs vid dessa försök en någorlunda glatt bildning av keton, nämligen vid inverkan av fenylmagnesiumbromid på benzoylklorid, då benzofenon erhölls. Från reaktionsprodukten mellan fenylmagnesiumbromid och acetylklorid erhölls även i ringa mängd vid fraktionerad destillation en produkt, vars kokpunkt överensstämde med fenyletylketons och som med semikarbazidklorhydrat gav en kondensationsprodukt med samma smältpunkt, som i litteraturen finnes angiven för semikarbazon av fenyletylketon. I de övriga fallen kunde en bildning av keton icke påvisas.

Det ser sålunda ut, som om endast arylhaloider (naftylbromid, fenylbromid) med lätthet skulle bilda ketoner, då deras magnesiumföreningar få inverka på aromatiska syrehaloider. De alifatiska och alicykliska alkylhaloiderna synas däremot med svårighet reagera i denna riktning. Det är sannolikt, att den intermediära reaktionsprodukten i dessa fall har större reaktionsförmåga gentemot grignardreagenset än syrehaloiden har. Detta kan lika väl vara fallet, om den första reaktionsprodukten mellan alkylhaloiden och syrehaloiden är en additionsprodukt som om den är en keton. Genom att låta inverkan försiggå vid

tillräckligt låg temperatur och under möjligast korta tid är det högst sannolikt, att ketoner ännu i andra fall skola bildas i större utbyte.

Experimentell del.

Etyljodid och acetylklorid.

Lösningen av 29,8 gram C_2H_5J och 4,65 gram Mg i absolut eter droppades till 16 gram acetylklorid i eterlösning. Kolven avkyldes härunder i köldblandning för att minska reaktionens häftighet. Isbitar tillfördes därpå, och reaktionsprodukterna upptogos i eter. Eterlösningen tvättades noga med utspädd natronlut för att avlägsna joden och sura beståndsdelar. Efter eterns avdestillering erhölls en ringa återstod, som gick över mellan 120°—130° och innehöll en alkohol. Metyldietylkarbinolens kokpunkt är 121°—121,5°.

Etyljodid och benzoylklorid.

Försöken utfördes på likartat sätt som i föregående fall. Vid ett försök användes eter som lösningsmedel, vid ett annat xylol. Reaktionsprodukten sönderdelades med is och utspädd saltsyra. Vid vartdera försöket erhölls en stor mängd benzoesyra, men även en mindre mängd neutralprodukt, som kokade vid 200°—216°. Fenyletylketons kokpunkt är 215°. Vid behandling med semikarbazidklorhydrat på vanligt sätt erhölls från vartdera försöket kristaller, som smälte vid 165°—167°. Efter flere omkristalliseringar steg smältpunkten till 176°. Enligt *Stobbe* och *Niedenzu* [A. *321,* 103 (1902)] smälter fenyletylketon-semikarbazon vid 173°—175°. Det är sålunda sannolikt att fenyletylketon bildats vid reaktionen, men var denna produkt uppblandad med andra reaktionsprodukter och förefanns i obetydlig mängd.

Brombenzol och benzoylklorid.

20 gr. brombenzol och 3 gr. magnesium i eterlösning droppades till 19 gr. benzoylklorid, lösta i ca 40 gr. eter. Kolven hölls under tilldroppandet i isvatten och uppvärmdes därefter med varmt vatten ett par timmar. Blandningen omrördes med turbin hela tiden. Isbitar och utspädd svavelsyra tillsattes därefter, och vattenånga inleddes. Den del, som gick över med vattenånga, bestod av benzoesyra och benzoesyrans etylester och utgjorde en betydande mängd. Detta visar att benzoylkloriden icke helt reagerat med grignardreagenset, utan att en del blivit över, som sedan vid uppvärm-

ningen spjälkt etyletern. Syrekloridernas spjälkande inverkan på etrar har till först påvisats av *Aschan* (Översikt av Finska Vetenskaps-Societetens Förh. Bd. LVIII. 1915—1916. Avd. A. N:o 13.)

Den del av reaktionsprodukten, som icke gick över med vattenånga, upptogs i eter och destillerades. Då temperaturen steg över 290° förmärktes sönderdelning, varför destillationen fortsattes i vakuum. Huvuddelen kokade vid 163°—165° vid 13 mm och stelnade till en kristallmassa, som i huvudsak visade sig bestå av benzofenon i monoklina kristaller d. v. s. den lägre smältande, obeständiga, allotropa formen [Jmf. *Schaum*, A. *300*, 210 (1898)]. Från den lägre fraktionen kristalliserade även ut en del benzofenon, men här i form av den högre smältande rombiska formen. Vardera formen överfördes i oxim av smältpunkten 141°. Tillsammans isolerades något mer än 3 gr. rent benzofenon från reaktionsprodukten. Från återstoden vid destillationen erhöllos en del kristaller med smältpunkten 65°—70°, vilka antagligen utgjordes av difenyl, som i litteraturen uppgives smälta vid 68°.

Då vid detta försök trifenylkarbinol icke påträffats bland reaktionsprodukterna, gjordes ett försök att framställa denna alkohol från 2,8 gr. benzoylklorid, 1,2 gr. magnesium och 8 gram brombenzol. Tidigare har trifenylkarbinol framställts enligt Grignard endast från benzofenon och fenylmagnesiumbromid. Försöket utfördes så att benzoylkloriden droppades till eterlösningen av brombenzol och magnesium. Därefter uppvärmdes en kortare tid, varefter is och svavelsyra tillfördes. Reaktionsprodukten utgjorde efter omkristallisering ur benzol 2,2 gram och smälte vid 159°, vilket är trifenylkarbinolens smältpunkt.

Pinenhydroklorid och acetyl- eller benzoylklorid.

Vid framställning av pinenhydrokloridens magnesiumförening användes först enligt *J. Houben* [B. *39*, 1700 (1906)] metyljodid för aktivering av magnesium. Senare användes härför etylbromid, som var något bättre. Sedan större delen av den tillsatta metallen löst sig, droppades den silade eterlösningen till acetylklorid i eterlösning. Reaktionsprodukterna skiljdes efter behandling med is och syra genom destillation med vattenånga. Den del, som gick över med vattenånga, bestod huvudsakligen av hydrodikamfen och smälte efter ett par omkristalliseringar vid 93,5°.

Analys: 0,1248 subst gav 0,1389 H_2O och 0,4018 CO_2

C = 87,8 %; H = 12,5 %

ber. $C_{20}H_{34}$, „ = 87,5 %; „ = 12,5 %.

Hydrodikamfen har tidigare framställts av *J. Houben* [B. *38*, 3800 (1905)] genom upphettning av magnesium och pinenhydroklorid i

eterlösning och hade smältpunkten 75°. *E. A. Letts* [B. *13*, 793 (1880)] har även framställt detta kolväte genom att upphetta pinenhydroklorid med natrium och angiver smältpunkten till 94°, vilken sålunda överensstämmer med den här konstaterade. Antagligen är den avvikande smältpunkten för den av *Houben* erhållna produkten att hänföra till användning av olikartat utgångsmaterial för framställning av pinenhydrokloriden.

Bland reaktionsprodukterna kunde ännu bornylacetat påvisas men ingen keton. Den olja, som erhölls vid destillation, reagerade varken med semikarbazid eller hydroxylamin, ej häller kunde vid oxidationsförsök med hypobromit någon sådan inverkan iakttagas, som hade bort ske ifall en metylketon förelegat.

Liknande resultat erhöllos vid försöken med benzoylklorid. Huvudprodukten vid reaktionen var en viskös olja med kokpunkten 179°—181° vid 13 mm, som vid upprepade destillationer behöll sin kokpunkt och vid upprepade analyser gav värden för kol och väte, som i det närmaste överensstämde med de tal, som beräknas för $C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot C_6H_5$. Vid närmare undersökning visade sig oljan emellertid icke vara någon keton utan en blandning av hydrodikamfen, $C_{20}H_{34}$, och bornylbenzoat, $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot C_6H_5$. En partiell oxidation hade alltså ägt rum.

STUDIER I OMVÄND PINAKOLIN-OMLAGRING.

(FÖRBEREDANDE MEDDELANDE.)

Av BERTIL NYBERGH.

Den omvända pinakolinomlagringen är en reaktion, betydligt mindre känd än den vanliga pinakolinomlagringen. Visserligen har rätt mycket publicerats om urtypen: pinakolinalkoholens övergång i tetrametyletylen vid vattenavspjälkning.[1]

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C - CHOH \cdot CH_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Även från den alicykliska serien äro flere liknande fall bekanta.[2] Men någon systematisk undersökning av förloppet vid denna omlagring har ännu ej utförts.

Mina första försök med den enklaste pinakolinalkoholen och vattenfri oxalsyra visade, att uppfattningen av ovannämnda reaktion som enkel vattenavspjälkning ej var tillfylles, utan att isolerbara mellanprodukter, estrar, bildas, vilkas struktur och egenskaper kunde giva intressanta upplysningar om omlagringsförloppet.

Redan vid 70°—80° bildas ur pinakolinalkohol och vattenfri oxalsyra med rätt stor hastighet estrar. Bäst erhållas de genom 3 timmars upphettning av komponenterna till 100°. Med tillhjälp av petroleumeter skiljas de från överskott oxalsyra, medan en behandling med sodalösning åtskiljer neutral och sur ester. Den *neutrala estern* erhålles som en svagt gul olja

[1] Zelinsky, Ber *34*. 3251. Delacre, Bl. [3]. *35*. 813, o. a.

[2] Bl. a. borneolens övergång i kamfen. Jfr. även Meerwein, Ann. *405*. 129.

vars konstanter äro $d_4^{20} = 0{,}9433$, $kp_8 = 130°$, $kp_{760} = 252°$ utan sönderdelning. Smp. som ren + 24°. Analys:

0,1181	subst. erf.	9,06 cm³	$^n/_{10}$ KOH	Ber.	9,15 cm³
0,1542	„ „	11,91 „	„ „	„	11,95 „

Den *sura estern* erhölls ur natriumsaltet som en tung, gul olja. Denna ester är en ytterst instabil förening. Vid destillation i vacuum (12 mm) övergår vid 130°—140° en grumlig olja, som vid analys visar sig bestå av neutral oxalsyreester och fina kristaller av oxalsyra. T. o. m. 1—2 dagars uppbevaring i exsickator medför liknande sönderdelning, varför även samtliga försök med den sura estern måste utföras samma dag den framställts. — Under dessa förhållanden är även en ytterligare rening av estern omöjlig. Man måste därför utgå från väl renat Na-salt samt vid extraktion använda absolut eter, som därpå avlägsnas i vakuum. Vid omsorgsfullt arbete är den erhållna estern rätt ren:

0,1015 g	subst. erf.	11,23 cm³	$^n/_{10}$ KOH	Ber.	11,66 cm³
0,1149 g	„ „	12,98 „	„ „	„	13,20 „

De båda estrarnas konstitution fastställdes genom förtvålning med kall 2 % KOH-lösn. (omrörning i 2 dygn). Neutral oxalsyreester gav alkohol Smp. + 5,5°, därav urethan Smp. 76°. Sur ester gav alkohol Smp. + 5,8°, därav urethan Smp. 76°—77°. Enligt *Delacre*[1] har sekundär pinakolinalkohol Smp. + 5,45°, dess urethan Smp. 76°—77°, motsv. terträra alkohol Smp. — 12°, dess urethan Smp. 65°—66°. Båda estrarna äro sålunda *sekundära*.

Med dessa estrar utfördes nu omlagringsförsök:

I. Sur oxalsyreester upphettad med vattenfri oxalsyra till 115°.[2] Destillatet fraktionerat: kp. 65°—69° (kolväte), $d_4^{20} = 0{,}6970$, $n_D = 1{,}40451$, MR = 29,53; kp. 70°—72° (omättat kolväte), $d_4^{20} = 0{,}7072$, $n_D = 1{,}41230$, MR = 29,61, som oxiderat med 1 % $KMnO_4$-lösn. gav olja, som förenar sig med vatten till kristaller, Smp. rå 44° (pinakon; kolvätet alltså tetrametyletylen). — Dessutom hade bildats pinakolinalkohol kp. 118°—120° och en myrsyreester

[1] C. 1906, II, 498, Bl. [4], *1*. 456, 460.

[2] Samtliga reaktionstemperaturer ange temp. *i kolven*.

$C_6H_{12}OCHO$ kp. 125°—127°, vars konstitution ej ännu säkert fastställts. Estern synes vara *tertiär*, bildad genom anlagring av myrsyra till tetrametyletylen.

II. Sur oxalsyreester upphettad till 130°—140°. Rätt stark bildning av myrsyra, avlägsnad ur destillatet med sodalösn. Samma fraktioner erhöllos som i I: 65°—69° (för litet för undersökning), 70°—75°, d_4^{20} 0,7093, $n_D = 1{,}41215$, MR = 29,51, pinakolinalkohol samt ovannämnda myrsyreester i rätt stor mängd. Återstod i kolven: blandning av något oxalsyra, oförändrad sur ester, mycket *neutral* oxalsyreester $kp_{15} = 135°$ samt obetydligt oförtvålbart ämne $kp_8 = 180°-200°$, antagligen polymer till C_6H_{12}.

III. Neutral ester upphettad med vattenfri oxalsyra till 130°: ingen reaktion. Temperaturen sänktes till 110°. Efter 2 tim. begynte överdestilleringen, varvid fullkomligt samma fraktioner med liknande konstanter erhöllos som ur sur ester (försök I).

Pinakolinalkohol och vattenfri oxalsyra ger vid 110° fraktionerna 65°—67°, $d_4^{20} = 0{,}6956$ $n_D = 1{,}40290$, MR = 29,48 och 70°—72°, $d_4^{20} = 0{,}7052$ $n_D = 1{,}41020$, MR = 29,56 (= tetrametyletylen).[1] Vid högre temperaturer, 130°—140°, träder myrsyrebildning alltmera i förgrunden.

En exaktare bestämning av omlagringstemperaturerna är emellertid nödig för påvisandet att estrarna äro verkliga mellanprodukter. Denna sökte jag ernå genom bestämning av de olika reaktionsmassornas ångtryck vid stigande temperatur. Kurvorna antydde väl här en tydlig mellanreaktion, dock skulle en noggrann bestämning erfordrat komplicerade apparater. Jag övergick därför till följande rent kemiska metod, som visade sig vara mest praktisk:

Reaktionskärlet A[2] är försett med tilloppsröret a, termometern b samt $BaCO_3$-röret B, som har till uppgift att absorbera alla i A bildade sura ångor (myrsyra etc.).[3] Apparaten insänkes i

[1] Zelinsky anger från sitt försök endast sp. v., $d_4^{19} = 0{,}6956$, resp. $d_4^{19} = 0{,}7006$.

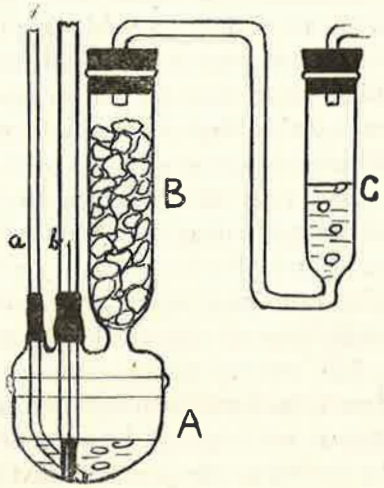
[2] Jmfr fig. å följande sida.

[3] Baser, som kunna spjälka eventuella sura estrar, äro olämpliga absorptionsmedel. — Ändamålsenligt $BaCO_3$ erhålles sålunda: $BaCO_3$ sammanrives med halva vikten ammoniumkarbonat. Massan fuktas droppvis med vatten så att klumpar bildas och upphettas i torkskåp till 150°, så länge den har alkalisk reaktion. Ammoniumkarbonatet avgår och kvarlämnar en lucker massa, som effektivt kvarhåller sura gaser.

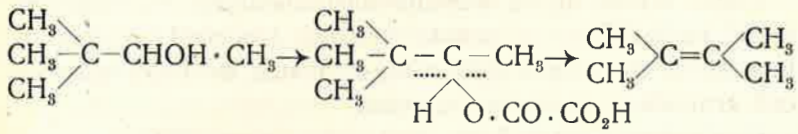
ett paraffinbad vid 90°, som upphettas 2° per minut och väl omröres. Genom apparaten suges en långsam luftström. Då i A omättade kolväten bildas, avfärgas i C den svagt alkaliska 0,1 % $KMnO_4$-lösningen. Sedan röret B:s effektivitet påvisats, bestämdes omlagringstemperaturerna:

	Försök 1.	2.	3.
I. Pinakolinalkohol + 5 mol. vattenfri oxalsyra	105°	106°	105°
II. Sur oxalsyreester + 4 mol. „ „	105,5°	105°	106,5°
III. Sur oxalsyreester (dissociationspunkt)	133°	133°	134°

IV. Neutral oxalsyreester + 4,5 mol. vattenfri oxalsyra omlagras ej vid 125°, ej ens vid 135°.



Den sura estern lämnar sålunda icke blott *samma kolväten* som pinakolinalkohol vid omlagring, även *omlagringstemperaturerna äro under lika förhållanden desamma.* Reaktionen: pinakolinalkohol → tetrametyletylen + vatten synes alltså i detta fall sönderfalla i två avdelningar: 1) Esterifiering under vattenbildning. 2) Spjälkning av estern under kolvätebildning

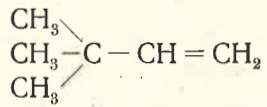


Övriga teoretiska slutsatser, vilka härur kunna dragas, skola i detta förelöpande meddelande förbigås.

Alla syror verka ingalunda omlagrande på pinakolinalkoholen. Däremot har, då omlagring inträtt, i de flesta fall surt reagerande ämnen använts.[1] Försök, som jag utfört med alkaliska

[1] Undantag utgöra de fall, där Al_2O_3 o. dyl. kommit till användning. Härvid rör det sig om katalytisk reaktion, vanligen vid högre temperatur.

reagens, stöda även detta betraktelsesätt. Så ernås ingen omlagring med CaO vid 140°. Pinakolinalkoholens natriumförening lämnar vid dissociation [1] (c:a 250°) endast obetydligt kolväten med kp. 65°—75°. Däremot bildades *utan omlagring* alkoholens *naturliga* vattenavspjälkningsprodukt,



pseudobutyletylen kp. 41°, vilken ännu aldrig observerats vid de vanliga omlagringsförsöken.

Frågan, vilka syror som verka omlagrande, är intressant, men av sådan bärvidd att dess upptagande vid studiet av pinakolinomlagringar ej vore ändamålsenligt. De försök med olika syror, som jag utfört, giva dock redan vid handen, att *en syra verkar omlagrande om dess ester är instabil under försöksbetingelserna.*

Det ovan skildrade sambandet mellan reagensets sura karaktär och omlagringsföreteelsen synes berättiga till antagandet att estrar överhuvud äro mellanprodukter vid den omvända pinakolinomlagringen. Paralleller t. ex. med den kända etylenbildningen ur alkohol tala även härför. [2]

Till sist må nämnas, att jag även sökt genomföra en reaktion i motsatt riktning mot den i denna uppsats skildrade, genom att upphetta tetrametyletylen med oxalsyra. Tillsvidare ha försöken icke givit positivt resultat.

Under arbete är en konstitutionsbestämning av pinakolylklorid med tillhjälp av optiska metoder. Undersökningen kommer därpå att omfatta omlagringsresultaten av andra alifatiska och aromatiska pinakolinalkoholer.

Helsingfors, Universitetets kem. lab. i mars 1920.

[1] Sådan kunde antagas äga rum med tanke på natriumetylatets dissociation i etylen. Jfr. Nef. Ann. *318.* 173.

[2] Undersökningar av Kremann (M. *31,* 211, 245, 275) o. a. Jag anser det troligt att även vid den vanliga pinakolinomlagringen estrar av glykoler utgöra mellanprodukter, ett antagande, som av mig kommer att tagas under experimentell prövning.

UNDERSÖKNING AV HUSHÅLLSTVÅL.

Av A. E. SANDELIN.

De kemiska och kemisk-tekniska produkter, avsedda för dagligt bruk, som tillsaluhållas i butikerna, äro hos oss ej underkastade kontroll från myndigheternas sida, ej häller finnas i vår facklitteratur några nämnvärda uppgifter om deras sammansättning. Hos oss hava myndigheterna främst kontrollerat livsmedlen och även detta tillsvidare i rätt ringa grad. Det är givet att med dessa för dagligt bruk avsedda artiklar en rätt betydande svindel kan drivas och då ett flertal av dessa varor ju äro nödvändighetsartiklar, borde de dock vara underkastade kontroll.

För att få utrönt, vilken sammansättning de i handeln förekommande hushållstvålarna i regeln hava, uppköptes i slutet av december senaste år prover av de vanligaste hushållstvålarna och analyseras dessa. Vid denna tidpunkt fanns i handeln huvudsakligen s. k. TS-byktvål, vilken ju mest efterfrågas här hos oss. Prima byktvål förekom ej nämnvärt och av pilerad hushållstvål funnos endast mindre mängder. Dessutom fanns att tillgå amerikansk och engelsk hushållstvål.

TS-byktvålen innehåller vanligtvis harts och är oftast vattenglashaltig. I Prima-byktvålen däremot ingår i regeln ej vattenglas. Den engelska tvålen uppges ej innehålla någon förfalskad beståndsdel eller skadliga kemikalier. Vid kokning av kärntvål, som uppkommer genom utsaltning ur det homogena tvållimmet, utgör den färdiga, färska tvålens fettsyrahalt omkring 64—65 %. Inblandas i tvålmassan vattenglas, så sjunker fettsyrahalten proportionellt med den tillsatta vattenglasmängden. Vill man höja fettsyrahalten, så kan detta endast ske på så sätt, att

tvålen torkas. Härvid förfar man i regeln så, att tvålen skäres i spånor, vilka torkas och sedan pileras till fina strimlor, vilka därpå ånyo sammanpressas till tvålstycken. En dylik pilerad tvål är naturligtvis betydligt spissammare än opilerad, ty genom torkningen stegras fettsyrahalten till 80—85 %. Utom genom vattenglastillsats kan fettsyrahalten nedbringas genom fyllning av tvålen med salter, talk, potatismjöl etc. Dylika tillsatser funnos ej i de av mig undersökta tvålarna. En låg fettsyrahalt hava vidare s. k. limtvålar, Eschwegertvålar m. fl. Hos oss äro dessa tvålar ej eftersökta, och vid tiden för denna undersökning funnos de mig veterligen åtminstone ej i större mängd i handeln.

Innan jag anför analysresultaten, vill jag i korthet beröra de metoder, som oftast användas vid analys av tvål, ty det synes mig, som om vid nämnda analys i några fall skulle använts metoder, vilka ej ens givit närmelsevis riktiga resultat. De vid undersökning av tvål vanligen använda metoderna göra ej anspråk på att giva ett vetenskapligt sett absolut exakt resultat, ty de exaktaste metoderna äro tidsödande och dyra utan att dock giva ett resultat, som skulle ersätta den på analysen nedlagda mödan. Detta gäller speciellt bestämningen av fettsyra- och kolofoniumhalt. De resultat, som erhållas medels de praktiska metoderna, avvika rätt litet från de riktiga värdena och äro för praktiska ändamål fullt tillfylles.

Totalfetthalten, varmed förstås halten av fettsyror, hartssyror, neutralfett och oförtvålbart, bestämmes enklast enligt paraffinmetoden.[1] I en med glasstav försedd glasskål inväges 5—10 g paraffin, skålens vikt fastställes, varpå en viss mängd tvål, lämpligast 5 g, inväges. Härpå tillfogas vatten, upphettas tills tvålen löst sig, varpå utspädd saltsyra tillfogas, tills tvålen sönderdelats. Upphettningen fortsättes sedan, tills fettsyrorna löst sig i paraffinet, vilket synes därav, att både vatten- och paraffinskiktet äro klara. Sedan ställes skålen att svalna, varefter paraffinkakan medels glasstaven upplyftes och vattnet avhälles. Härefter kan man skölja skålen med litet vatten,

[1] *Krüger:* Chem. Ztg. *30,* 123 (1906).

varefter paraffinet i och för rening ytterligare omsmältes och massan behandlas på samma sätt ovan beskrivits. Eventuellt upprepas förfarandet ännu en gång. Det är av vikt att paraffinet fullständigt får stelna, ty först då lossnar paraffinkakan lätt från skålen. För att bortskaffa allt vatten kan man tillfoga alkohol och uppvärma skålen på vattenbad, tills vattnet med spriten avdunstat. Härvid händer det dock lätt att vid alkoholens kokning paraffin sprättar ur skålen. Det är därför enklare och säkrare att torka paraffinkakan genom att ställa skålen över en natt i vakuumexsiccator över svavelsyra. Viktsökningen ger totalfetthalten. Metoden är enkel och snabb samt tillförlitlig inom de felgränser, vilka vid dylika analyser kunna få ifrågakomma. Även med vattenglas fylld tvål kan analyseras enligt denna metod, men lämpar den sig ej vid analys av exempelvis med lera fylld tvål, t. ex. för tysk K-A-Seife.

Kolofoniumhalten bestämmes lämpligast genom förestring. Denna metod grundar sig på det av *Twitchell* funna sakförhållandet, att hartssyrorna ej förestras vid behandling med alkohol och mineralsyra, då däremot fettsyrorna övergå i estrar. Det enligt min åsikt lämpligaste förfaringssättet är det av *Wolff* och *Scholze*[1] angivna. 2—5 g av de ur tvålen avskilda, torra fettsyrorna lösas i 10—20 cm³ absolut metylalkohol, 5—10 cm³ av en blandning av 1 del svavelsyra och 4 delar metylalkohol tillfogas, varpå upphettas 2 min. under återloppskylare. Sedan tillfogas 5—10 dubbla mängden neutral[2] koksaltlösning, utskakas med eter och separeras, varpå vattenskiktet ännu 1—2 ggr utskakas med eter. De förenade eterextrakten tvättas mineralsyrafria med koksaltlösning, sedan tillfogas alkohol och syrahalten bestämmes med $n/_2$ lut. Hartssyrahalten är = $\frac{\text{antalet cm}^3\ n/_2\ \text{lut} \times 17{,}76}{\text{invägda mängden}} - 1{,}5$, varvid antages, att hartssyrornas syratal är 160 och att korrektionen för oförestrade fettsyror är 1,5 %. Multipliceras hartssyrahalten med 1,07 fås kolofoniumhalten. Medels denna metod fås ej absolut exakta värden, ty utom hartssyrorna bliva exempelvis en del oxysyror

[1] Chem. Ztg. *38,* 369, 382, 430 (1914).

[2] En del handelskoksalt innehåller soda för att hålla saltet torrt.

oförestrade. Dock finnes ju i regeln rätt litet oxysyror i tvål. För de flesta analyser är metoden tillräckligt noggrann. Den direkta vägningen av hartssyrorna är enligt min uppfattning ej noggrannare, ty den omständliga metoden inrymmer för många möjligheter till felkällor.

Kiselsyrahalten bestämmes lättast genom föraskning, behandling av askan med saltsyra o. s. v., som vid vanlig kiselsyrabestämning. I brist på platinakärl kan man i en separertratt sönderdela tvålen i köld med svag saltsyra under tillsats av eter, separera vattenlösningen, tvätta etern väl under samtidig nedspolning av eventuellt avskilda kiselsyraflockar, sedan tillfoga mera saltsyra, indunsta till torrhet o. s. v. Det vattenglas, som tillfogas till tvålen, är vanligen ett tetrasilikat $Na_2O \cdot 4\,SiO_2$.

Totalalkalit, d. v. s. det vid fettsyror, vid kiselsyra, vid kolsyra etc. bundna och det som fritt förefintliga alkalit bestämmes på så sätt, att 5 g tvål löses i vatten och lösningen titreras med $n/_2$ syra under användning av metylorange som indikator.

Fritt alkali, som finnes i tvålen, om denna vid kokningen tillförts för mycket lut, bestämmes vanligen enligt *Davidsohn* och *Weber*.[1] 5 g tvål löses genom kokning under återlopp i 100 cm^3 60 % sprit, sedan tillfogas ett överskott 10 % neutral bariumkloridlösning, varvid fettsyrornas, kolsyrans och kiselsyrans etc. bariumsalt utfalla. Utan att fällningen bortfiltreras titreras direkt med $n/_{10}$ saltsyra och fenolftalein som indikator.

I tvålen förefintliga fyllnadsämnen (salter, talk, lera, potatismjöl) bestämmas genom att först extrahera tvålmassan med alkohol, varefter det olösta efter torkning väges. Analysens fortsatta gång beror sedan av fyllnadsmedlets art.

Syratalet bestämmes genom att lösa de ur tvålen frigjorda, torkade fettsyrorna i alkohol och titrera med $n/_2$ lut och fenolftalein som indikator. Härur och ur fettsyrahalten kan tvålhalten uträknas. Hava de frigjorda fettsyrorna ett estertal tyder detta på förekomsten av oförtvålat fett. Eventuellt förefintlig oförtvålbar substans, kolväten etc. kan bestämmas genom extraktion av de förtvålade fettsyrornas lösning med eter. Huruvida oförtvålbara ämnen finnas närvarande påvisas enklast,

[1] Seifensiederzeitung 1907. Enligt Holde. Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette. 5 Aufl. s. 636.

om den förtvålade fettsyralösningen utspädes med vatten. Ett härvid uppkommande större grummel tyder på närvaro av oförtvålbar substans.

De undersökta tvålarna inköptes alla ungefär samtidigt och vid analysen skars det yttre, torkade skiktet bort och analysmaterialet togs från mitten av stycket.

Analysresultaten framgå ur följande tabell. Här är N:o 1 en amerikansk byktvål, 2—9 äro finska TS-byktvålar, 9 och 10 äro i Sverige köpta hushållstvålar, 11 s. k. sidenfett-tvål från Marseille, 12 är en engelsk byktvål, 13 och 15 pilerade finska hushållstvålar och 14 är en prima finsk byktvål.

N:o	Totalfett i %	Hartssyror i totalfettet i %	Kolofonium i totalfettet i %	Kiselsyra SiO_2 i %	Natriumtetrasilikat i %	Fritt alkali Na_2O i %	Bundet alkali Na_2O i %	Syratal hos fettsyrorna	Tvålhalt i %
1	60,6	44,8	47,9	1,94	2,44	0	8,48	187,7	65,1
2	54,6	24,6	26,3	2,27	2,85	0	7,54	197,1	58,8
3	53,8	25,7	27,5	6,07	7,46	0,05	7,55	199,3	58,0
4	54,4	23,5	25,1	4,33	5,44	0,06	7,35	198,6	58,6
5	59,8	29,0	31,0	2,75	3,46	0,07	7,31	194,6	64,4
6	59,4	15,7	16,8	3,74	4,70	0,10	7,66	197,1	64,0
7	62,4	30,5	32,6	0	0	0	6,98	195,6	67,2
8	58,8	18,7	20,0	2,89	3,63	0,10	7,74	201,0	63,4
9	80,4	0	0	0	0	0	8,85	205,5	86,9
10	69,0	0	0	1,2	1,51	0,11	8,90	204,7	74,5
11	84,4	0	0	0	0	0	10,14	224,8	91,8
12	74,6[1]	14,2	15,2	0	0	—	—	—	—
13	84,0	0	finnes	0	0	—	—	—	—
14	64,4	0	„	0	0	—	—	—	—
15	86,0	0	„	0	0	—	—	—	—

Betraktar man analysresultaten, så finner man, att de finska TS-tvålarna i huvudsak hava en likartad sammansättning, ity att de innehålla kolofonium och vattenglas. Fetthalten varierade från 53,8—62,4 %, kolofoniumhalten i fettet var 16,8—32,6 %.

[1] Enl. fabrikens uppgift väger biten 280 g. Det undersökta stycket vägde 247 g och analysmaterialet togs genom hela biten. Totalfetthalten i den ursprungliga, icke intorkade biten var alltså 65.8 %.

Kiselsyrahalten varierade från 0—6,07 %. Den amerikanska tvålen innehöll ovanligt mycket kolofonium, 47,9 %, och något kiselsyra. Fetthalten var 60,6 %. I den engelska tvålen fanns likaså kolofonium (15,2 %), men ej vattenglas; fetthalten i den färska tvålen var ungefär 65,8 %. De svenska tvålarna innehöllo ej kolofonium, kiselsyra fanns endast i den ena (N:o 10). den s. k. sidenfett-tvålen var fetthalten rätt hög. Samma är förhållandet hos de finska pilerade hushållstvålarna (N:o 13 och 15). I s. k. prima byktvål var fetthalten 64,4 % och innehöll den ej vattenglas.

Vad själva kolofoniumtillsatsen vidkommer, så är att märka att hartstvålen ju vad skumning och rengöring vidkommer i det närmaste förhåller sig på samma sätt som fettsyratvål. Därför brukar man ju i regeln t. ex. vid en fettsyrabestämning i tvål ej skilt bestämma kolofoniumhalten utan räknas den med som fett. Det kan ju vara, att en större kolofoniumhalt i tvålen är oförmånlig, t. ex. vid tvättning av vissa mycket ömtåliga varor, dock är att märka, att en större kolofoniumtillsats till tvålen ej är möjlig utan att tvålens fasthet lider, ty hartstvålen är ju rätt mjuk. Vid beredning av tvål ur hårda fett är kolofoniumtillsatsen till fördel, ty den gör tvålen mjukare och mera löddrande.

Vad sedan tillsatsen av vattenglas vidkommer, så hava *Zänker* och *Schnabel*[1] därom publicerat en ingående undersökning och skall jag här i korthet referera de viktigaste resultat de kommit till:

Vid fyllning med vattenglas blir tvålens tvättverkan mindre, trots att fyllnadsmedlet självt har en viss, om ock liten rengörande verkan, dock gör vattenglastillsatsen tvålen hårdare och mindre lättlöslig, varför den är spissammare än en ofylld kärntvål. Med vattenglas fylld tvål inverkar, trots den större alkalihalten, i mindre grad kontraherande på växtfibrerna än ren tvål, likaså är den försvagande inverkan mindre än hos ren tvål, ty den försvagande verkan är proportionell mot renings-

[1] Seifenfabrikant 1917 Heft 19—24. Även i bokform: Die Beeinflussung der Waschwirkung von Seife und Seifenpulver durch Wasserglasfüllung, Springer 1917.

verkan, som ju hos den rena tvålen är större. En fiberförstörande inverkan har en med vattenglas ej för mycket fylld tvål icke. Vattenglastillsatsen inverkar ej direkt gulfärgande på tvätten, men dock finner man, att vid tvättning med ofylld tvål den vita färgen är renare. Vid tvättning med vattenglasfylld tvål stiger tygets mineralämnehalt och tyget blir hårdare, då däremot vid användning av ren tvål mineralämnehalten städse förblir ungefär lika stor och tyget håller sig mjukt; dock är att märka, att tygets fasthet ej beror av mineralämnehalten, ej häller förorsakar den kiselsyra, som avlagras, någon sönderskärning av fibrerna eller någon skada på tyget. Den strävhet, som iakttages hos ett ofta tvättat tyg, beror ej på en eventuell vattenglashalt hos tvålen utan på en starkare tvättverkan hos denna och är verkan större vid användning av ren tvål. Tyget slites, nötes desto mera, ju starkare det lidit i tvätten, varför med vattenglasfylld tvål rengjord tvätt nötes mindre. En omsorgsfull sköljning av tvätten är städse nödvändig. En slarvig sköljning vid användning av vattenglasfylld tvål ökar anlagringen av kiselsyrakristaller, men förorsakar dock ingen påvisbar förstöring av tyget vid upphettning eller strykning av tvätten. Ett hårdare tvättvatten förorsakar ej att askhalten vid användning av vattenglasfylld tvål stiger. Vid ofta upprepad tvätt av tyger, som äro färgade med tvättäkta färger, framträder den vattenglasfyllda tvålens mindre reningsverkan tydligt, ty av en ej fylld tvål uttvättas färgerna småningom starkare än av en vattenglasfylld.

OM ÄKTHETEN HOS INHEMSKA TRANBÄRSSAFTER.

Av GRETA BORENIUS.

I en tidigare publicerad uppsats[1] har förre direktorn för Helsingfors stads laboratorium för sanitära undersökningar fil. mag. Bertel Geitlin redogjort för äktheten och beskaffenheten hos härstädes i handeln förekommande inhemska sockrade hallonsafter av olika fabrikat. På uppmaning av mag. Geitlin hava — företrädesvis våren 1917 — undersökningarna över fruktsafter fortsatts, varvid inhemska tranbärssafter analyserats.

Vaccinium Oxycoccus, som så allmänt förekommer på mossar i Finland, är i likhet med de flesta andra Ericaceae'er företrädesvis en i tempererade trakter förekommande växt. Tranbären mogna som bekant först långt in på senhösten och plockas ofta först sedan marken frusit. Tranbärssaften användes i vårt land såsom njutningsmedel och är i likhet med flere andra fruktsafter officinell.

Uppsatser över undersökning av tranbärssafter ingå mycket sparsamt i litteraturen. Ur en uppsats av Griebel[2] framgår, att tranbären äro föga kända av den tyska befolkningen och anses av denna som fullkomligt onjutbara. Man torde ej heller i litteraturen finna några analyser över tranbärssafter.

*

Sockrad tranbärssaft framställes i likhet med de flesta övriga bärsafter på följande sätt: bären krossas, varefter de få jäsa under 10—14 dygn vid rumstemperatur. Då ett filtrerat prov av saften, försatt med sin halva volym alkohol, ej grumlas, d. v. s. om pektinämnena äro utfällda, är saften jäst. Den

[1] Finska Kemistsamfundets Meddelanden XXVI sid. 101.

[2] Z. f. U. der Nahr- u. Genussm. 1909 XVII sid. 65.

jästa saften utpressas samt uppkokas med socker, tills sockret gått i lösning. Den tyska farmakopén föreskriver 7 viktsdelar råsaft och 13 viktsdelar socker, den finska farmakopén 40 delar råsaft på 60 delar socker.

De i handeln förekommande bärsafterna äro emellertid mer eller mindre förfalskade. Konstprodukter utbjudas i handeln utan deklaration av varans rätta beskaffenhet, varigenom allmänheten kan bibringas den uppfattningen, att denna är en äkta fruktsaft. Dessa konstgjorda fruktsafter framställas på olika sätt, härvid användas konstgjorda essenser, tjär- eller växtfärger, stärkelsesirap, sackarin, syror såsom citronsyra och vinsyra m. fl. ämnen. Ibland användes även naturlig s. k. fruktsafteter d. v. s. en destillationsprodukt, som erhålles ur de redan utpressade bären. Ett ofta förekommande sätt att förfalska är även att utspäda saften med vatten. Detta sker antingen genom direkt tillsats av vatten eller genom att de redan pressade bären behandlas med vatten och den andra gången utpressade saften användes för framställning av tranbärssirap.

Den analytiska undersökningen av tranbärssafter har omfattat följande bestämningar: bestämning av specifik vikt, alkoholhalt, extrakt, fri syra, flyktiga syror, askhalt, askans alkalinitet samt prövning om tjärfärgämnen ingå i saften.

Extrakthalten har bestämts indirekt ur specifika vikten, varvid hänsyn tagits till alkoholhalten i saften.

Om en saft blivit försatt med en syra eller om den blivit uppblandad med vatten, kan man i viss mån bedöma genom bestämning av fri syra.

Flyktiga syror — som bestämts genom destillation av saften med vattenånga samt titrering med fenolftalein som indikator — förefinnas ej i de friska bären. De bildas under och efter jäsningen. Större mängder flyktiga syror (ättiksyra) utvisa, att jäsningen fortskridit för långt.

Askhalten, och askans alkalinitet äro av största vikt vid bedömandet av saftens äkthet. Alkaliniteten, som kan bestämmas på olika sätt, varvid värdena bliva något varierande, har bestämts enligt följande metod: askan löstes i $^{n}/_{10}\,H_2SO_4$, och lösningen uppvärmdes 5—10 min. på fri låga för att utdriva CO_2, varefter överskottet syra återtitrerades med $^{n}/_{10}\,NaOH$.

Som indikator användes fenolftalein. Vid bestämning av alkaliniteten med azolitmin som indikator bliva värdena något högre.[1]

Viktigt är även att undersöka om saften blivit försatt med tjärfärger. En dylik undersökning sker enligt Arata-metoden genom betning på vitt ullgarn. Tjärfärger giva nämligen härvid en rödaktig färg, medan den äkta saften ger en gråaktig färgton. Av stor betydelse är ock att behandla saften med blyacetatlösning. Natursaften, som äger indikatoregenskaper, ger nämligen med detta agens en blågrå färg. En blandning av med tjärfärger försatt konstsaft och natursaft ger vid tillsats av blyacetat en ljusröd färgton, som stöter i blågrått, medan åter en konstsaft försatt med enbart tjärfärgämnen ger vid tillsats av blyacetat en rödaktig färgton.

För att kunna bedöma om en sockrad natursaft blivit utspädd med vatten har man plägat omräkna den sockrade saftens aska och dess alkalinitet till råsaft genom multiplikation med uttrycket

$$f = \frac{100}{100 - E}$$

där E = den totala i sockrad saft funna extraktmängden. Såsom mag. Geitlin[2] redan påpekat, gör man härvid ett mindre fel: hela extraktmängden i den sockrade saften härrör nämligen ej från det tillsatta sockret, ty råsaften innehåller ock en mindre extraktmängd. På grund härav har mag. Geitlin uppställt följande korrektionsformel, där hänsyn tagits även till extrakthalten i råsaften:

$$f = \frac{100}{100 - \left(E - \frac{(100 - E)e}{100}\right)} = \frac{100}{(100 - E)\left(1 + \frac{e}{100}\right)},$$

där E = extrakthalten i sockrad saft, e i råsaften. Extrakthalten i råsaften hos tranbäret utgjorde i de analyser över råsafter, som blivit utförda på laboratoriet i medeltal = 7,7 %.

[1] Z. f. U. der Nahr- u. Genussm. 1909 XVII sid. 595.
[2] Finska Kemistsamfundets Meddelanden XXVI sid. 104.

Således får man

$$f = \frac{100}{(100 - E) \cdot 1{,}077} \text{ eller}$$

$$f = \frac{100}{V \cdot 1{,}077}$$ där V = vattenhalten i den sockrade saften.

De värden man sålunda erhåller för askan och dess alkalinitet vid omräknandet av sockrad saft till råsaft enligt ovan angivna formel äro såtillvida oriktiga, att sockret innehåller en ytterst ringa mängd aska, som är okänd och vilken ej tagits med i betraktande. Härigenom bliva de till råsaft omräknade värdena för aska och alkalinitet obetydligt för höga. En mindre vattentillsats kan sålunda ej alltid upptäckas, men väl större mängder vatten.

Ett prov på pudersocker, som undersöktes på laboratoriet, innehöll 0,017 % aska. Detta socker användes å laboratoriet vid framställningen av sockrade tranbärssafter. Askhalten i två sockrade safter var 0,096 % och 0,115 % eller omräknad till råsaft 0,290 % och 0,336 %. 100 gr sockrad saft innehöll 65 gr socker. Detta socker innehöll 0,011 gr aska. Frånräknas den aska sockret tillför, erhålles 0,078 % och 0,098 % aska i den sockrade tranbärssaften eller 0,257 % och 0,303 % i råsaften. Till följd av sockrets askhalt har man i detta fall för råsaft erhållit 0,033 % för högt värde.

Då, såsom redan nämnts, några analyser över tranbärssafter ej torde finnas omnämnda i litteraturen och man sålunda saknade en norm för bedömandet av tranbärssafternas äkthet, bereddes å laboratoriet dylika safter. Avsikten var att framställa en serie sockrade tranbärssafter. Detta kunde på grund av tidsförhållandena — till följd av bristen på socker — då ej ske. Därför inskränktes undersökningen till blott två prov på tranbärssafter.

Tranbären uppköptes i januari 1918 och saften framställdes enligt den tyska farmakopén. Tranbären I härstammade enligt uppgift från Österbotten, tranbären II från Savolax. Analysresultaten över råsafterna och de sockrade tranbärssafterna finnas sammanställda i följande tabeller:

Råsafter.

	Sp. vikt + 15° C.	Alkohol vol. %	Extrakt %	Fri syra s.s. vattenfri citronsyra %	Flyktiga syror s.s. ättiksyra %	Askans alkalinitet cm³ n-syra per 100 g saft	Aska % (se noten)	Alkalinitetstal cm³ n-syra per 1 g aska	Prövning på tjärfärger	Färgnyans med blyacetat
Råsaft I	1,0292	1,70	7,95	3,023	0,116	1,604	0,239	6,7	—	blågrå
Råsaft II	1,0272	1,72	7,49	2,743	0,111	2,131	0,242	8,8	—	blågrå
Medeltal	1,0282	1,71	7,72	2,883	0,114	1,868	0,241	7,8	—	blågrå

Sockrade tranbärssafter.

	Sp. vikt 15° C.	Alkohol vol. %	Extrakt %	Fri syra s.s. vattenfri citronsyra %	Flykliga syror s.s. ättiksyra %	Aska %	Askans alkalinitet cm³ n-syra per 100 g saft	Alkalinitetstal cm³ n-syra per 1 g aska	Prövning på tjärfärger	Färgnyans med blyacetat	Omräknat till råsaft: Aska % (se not.)	Omräknat till råsaft: Askans alkalinitet
Sockrad saft I	1,3452	0,69	69,24	1,111	0,059	0,096	0,663	6,9	—	blågrå	0,290	2,001
Sockrad saft II	1,3385	0,71	68,19	1,049	0,061	0,115	0,573	5,0	—	blågrå	0,336	1,673
Medeltal	1,3419	0,70	68,72	1,080	0,045	0,106	0,618	6,0	—	blågrå	0,313	1,837

[1] Vid omräknandet av värdena för aska och alkalinitet till råsaft bliva dessa värden alltid något högre än de, som erhållas genom direkt analys ur råsaften. Detta har även konstaterats i den tyska litteraturen (Z. f. U. der Nahr- u. Genussm. 1907 XIII, sid. 348 och Z. f. U. der Nahr- u. Genussm. 1905 X, sid. 734).

Såsom av analysresultaten framgår, hava hos tranbärssafterna askan (i medeltal = 0,241 %) och dess alkalinitet (i medeltal = 1,868) att i jämförelse med de flesta andra fruktsafter uppvisa synnerligen låga värden. Likaså är alkalinitetstalet lågt (i medeltal = 7,8). Man känner ej andra fruktsafter än safterna av lingon och blåbär — dessa äro såsom bekant nära besläktade med tranbäret — som skulle uppvisa liknande låga värden. Hos lingonsaften[1] är askan i råsaften omkring 0,35 gr på 100 cm³ saft och alkaliniteten omkring 2,3. Alkalinitetstalet är 5,8—7,1, d. v. s. blott omkring hälften så högt som hos de flesta andra fruktsafter. Härav finner man, att dessa värden för aska, alkalinitet och alkalinitetstal hos lingonsafterna ganska nära överenstämma med dem för tranbärssafterna. Dock synas de värden man erhållit för askan och dess alkalinitet hos tranbärssafterna om möjligt vara ännu lägre än hos lingonsafterna.

Tranbärssafterna innehålla större mängder fri syra: i råsaft I = 3,023 % och i råsaft II = 2,743 %, beräknad såsom vattenfri citronsyra.

De flyktiga syrorna, vilka beräknats såsom ättiksyra, överensstämma i det närmaste med varandra d. v. s. i råsaft I = 0,116 % och i råsaft II = 0,111 % ättiksyra.

På grund av de analysresultat, som erhållits, komma i det följande endast de prov på tranbärssirap att anses uppblandade med vatten, som uppvisa i råsaften en lägre askhalt än 0,230 % och en alkalinitet understigande 1,400.

10 prov på härstädes i handeln förekommande inhemska sockrade tranbärssafter hava å laboratoriet kemiskt undersökts. Analysresultaten finnas angivna i följande tabell:

[1] Z. f. U. der Nahr.- u. Genussm. 1908 XV, sid. 138.

Sockrade tranbärssafter.

N:o	Sp. vikt + 15° C.	Alkohol vol. %	Extrakt	Fri syra s.s. vattenfri citronsyra %	Flyktiga syror s.s. ättiksyra %	Aska %	Askans alkalinitet cm³ n-syra per 100 g saft	Alkalinitetstal cm³ n-syra per 1 g aska	Prövning på tjärfärger	Färgnyans med blyacetat	Omräknat till råsaft: Aska %	Omräknat till råsaft: Askans alkalinitet
1	1,2876	0,48	59,73	1,140	0,092	0,159	1,266	8,0	—	blågrå	0,367	2,919
2	1,2154	2,19	47,41	1,364	0,050	0,148	1,630	11,0	—	blågrå	0,261	2,878
3	1,2886	1,32	51,40	1,219	0,062	0,139	1,541	11,1	—	blågrå	0,266	2,944
4	1,2733	0,53	57,29	0,940	0,034	0,135	1,380	10,2	—	blågrå	0,294	3,000
5	1,2472	0,47	52,71	1,010	0,038	0,111	0,631	5,7	—	blågrå	0,218	1,239
6	1,2693	0,71	56,64	0,571	0,048	0,059	0,087	1,5	+	ljusröd	0,126	0,186
7	1,2897	0,54	60,10	0,645	0,031	0,056	0,270	4,8	+	mörkt gråblå	0,130	0,628
8	1,2538	0,55	53,89	0,540	0,074	0,053	0,197	3,7	+	ljusröd - blågrå	0,107	0,397
9	1,2259	0,70	48,93	0,515	0,204	0,053	0,349	6,6	+	ljusröd	0,096	0,635
10	1,2613	0,18	55,12	0,382	0,013	0,032	neutral	neutral	+	ljusröd	0,066	neutral

Av denna tabell framgår, att halva antalet av de undersökta proven innehöllo tjärfärgämnen. N:o 6, 7, 9 och 10 äro enbart konstprodukter. De såldes emellertid som äkta safter. Provet n:o 8 måste på grund av blyacetatfällningens färgnyans (ljusröd som stöter i blågrått) anses vara en blandning av konstsaft och äkta saft. Den låga askhalten och alkaliniteten i råsaften utvisa dock, att mängden tranbärssaft är synnerligen liten. Även detta prov är naturligtvis groft förfalskat. Provet n:o 5 är äkta saft, som synbarligen blivit utspädd med mindre mängder vatten. Detta utvisar askhalten och alkaliniteten i råsaften. De övriga proven, n:o 1, 2, 3 och 4, äro äkta tranbärssafter[1].)

Resultaten av undersökningarna över beskaffenheten av de i handeln förekommande sockrade tranbärssafterna kunna sammanfattas sålunda:

I. Av naturbär framställda sockrade safter:
N:o 1, N:o 2, N:o 3, N:o 4.

II. Av naturbär framställda sockrade safter, vid vilkas framställning råsaften blivit utspädd med vatten:
N:o 5.

III. Sockrade safter, framställda av konstprodukter med en ringa tillsats av äkta saft. Falsifikat.
N:o 8.

IV. Sockrade safter, bestående enbart av konstprodukter. Falsifikat.
N:o 6, N:o 7, N:o 9, N:o 10.

Fabrikaten n:o 2, 4, 7 och 9 hava ej tidigare analyserats. Av dessa äro n:o 7 och n:o 9, som redan framhållits, förfalskade. De övriga av de sockrade tranbärssafterna, som nu analyserats, äro av samma fabrikat, som de å laboratoriet tidigare undersökta hallonsafterna. De fabrikanter, som levererat förfalskade hallonsafter, hava även förfalskat sina tranbärssafter; de vilka fört i handeln äkta hallonsafter hava även tillverkat äkta tranbärssafter.

Helsingfors i februari 1920.

[1] Äkta safter hava fabricerats av n:o 1 Viktor Topelius, Kangasniemi, n:o 2 Sokeroitua Karpalomehua, Hattula, Kassela, n:o 3 Fabriken Chymos vid Imatra och n:o 4 W. Mellberg, Wasa.

OM BESTÄMNING AV MAGNESIUM OCH ALKALIER VID ANALYS AV BERGARTER OCH MINERAL.

AV L. H. BORGSTRÖM.

Bestämningen av magnesium och alkalier i bergarter och mineral är betydligt mera omständlig än bestämningen av de övriga viktiga och vanliga beståndsdelarna såsom SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, TiO_2 och H_2O. Särskilt då det gäller undersökning av meteoriter eller rara mineral, av vilka endast små kvantiteter äro disponibla för analysen, gör sig behovet av en metod kännbar, vilken skulle tillåta utfällningen av Mg i filtratet efter Ca på sådant sätt, att alkalierna kunde bestämmas i filtratet efter Mg-fällningen.

Författaren har vid sina analytiska arbeten varit i tillfälle att pröva de flesta för sådant ändamål föreslagna metoder och vill här i korthet framlägga sin erfarenhet beträffande dem.

1) Fällning av Mg med ammoniumfosfat och avlägsnande av fosforsyran med ferrisalt är en ofta använd metod. Utfällningen av magnesium enligt den beprövade fosfatmetoden är ingående studerad. Den vidlyftiga litteraturen visar att fullt användbara resultat erhållas genom noggrannt beaktande av felkällorna.

Ett icke så ringa överskott av fosforsyra måste emellertid tillföras, vilket bör utfällas, innan alkalierna kunna bestämmas. För detta ändamål måste tillräckligt stora kvantiteter ferriklorid tillsättas och en fällning av järnet enligt den s. k. acetatmetoden företagas. Riktigt utförd leder metoden till fosforsyrans fullständiga avskiljande, men den erhållna järnfällningen är mycket voluminös och särdeles svår att filtrera och uttvätta; så har den benägenhet att vid fortsatt filtrering löpa igenom

filtrum. Man gör därför klokast i att alltid göra filtratet ammoniakaliskt och koka upp det, varvid det visar sig att ytterligare en icke obetydlig kvantitet ferrihydrat avskiljer sig, vilken måste avfiltreras och tvättas. De många operationerna och den stora mängd vatten, som måste användas, göra metoden otrevlig. Därtill kommer att tvättningen av den stora järnfällningen till följd av dennas kolloidala natur sällan kan göras så fullständig, som önskligt vore.

2) Fällning av Mg som ammoniumfosfat och avlägsnande av fosforsyran med blyacetat leder också till målet. Om fällningen av Mg gäller här vad som nyss sades om densamma. Blyacetat tillsättes till filtratet, sedan ammoniaköverskottet bortjagats genom kokning. Överskottet bly utfälles med svavelväte och avfiltreras. Liksom vid arbete enligt den föregående metoden får man stora vätskevolymer och därtill får man acetat-haltiga lösningar, vilka skola indunstas och glödgas för ammoniumsalternas avrykning. Acetaterna hava tyvärr den oangenäma egenskapen att endast med svårighet låta driva sig till torrhet på vattenbad och att vid glödgningen endast motsträvigt låta sönderdela sig.

3) Fällning av magnesium med $Ba(OH)_2$ och avlägsnande av Ba med ammoniumkarbonat och ammoniak har i vissa fall företräde framför fosfatmetoderna. Ammoniumsalterna skola först bortskaffas genom glödgning. Därpå tillsättes $Ba(OH)_2$, som ger en slemmig fällning av $Mg(OH)_2$, vilken är svår att uttvätta. Barium fälles med ammoniumkarbonat och ammoniak utan uppvärmning. Då författaren enligt i litteraturen tillgängliga uppgifter utförde uttvättningen av $Mg(OH)_2$-fällningen med rent, destillerat vatten erhöll han alltid störande mängder Mg i filtratet. Vid tillsatts av $Ba(OH)_2$ till tvättvattnet avlägsnades väl detta missförhållande, men i stället bragtes på detta sätt jämförelsevis stora mängder Ba till alkalilösningen och den erhållna Ba-fällningen blev större än eljes. Risken att denna fällning rycker med sig alkalier är därför också större och metoden tarvar en undersökning i detta avseende, innan den kan rekommenderas. Den uppkomna Mg-fällningen innehåller alltid betydande mängder Ba, varför den måste lösas, i HCl, och erhålla en tillsatts av H_2SO_4 för avskiljande av

$BaSO_4$, som avfiltreras, varpå Mg på övligt sätt bestämmes som fosfat.

4) Då analysmaterialet föreligger i tillräckligt riklig mängd, är det i nästan alla fall bäst att bestämma alkalierna i en skild portion enligt *Lawrence Smiths* utmärkta metod, sådan den blivit formulerad av *W. F. Hillebrand.* Författaren har funnit det förmånligt att använda en kombination av denna metod med den gamla metoden att skilja magnesium från alkalierna genom kalkmjölk, då det gällt att bestämma alkalierna vid sidan av magnesium i filtratet efter Ca i en silikatanalys. Detta filtrat indunstas då och glödgas för avdrivande av det mesta av ammoniumsalterna. Återstoden uppslammas med litet vatten, varpå litet Ca O och $CaCO^3$ inblandas. Blandningen glödgas i platinadegel och utlakas med vatten, varpå extraktet befrias från Ca med $(NH_4)_2CO_3$ och ytterligare tillsatts av oxalat, liksom då arbetet sker enligt Lawrence Smiths metod. Fällningarna bliva enligt denna metod mycket små och äro särdeles lätta att uttvätta, vilket även betyder att filtratens volym bliva ett minimum. Den glödgade magnesiumfällningen är fullständigt olöslig i tvättvattnet, kanske även därför, att den inmängda kalciumoxiden åstadkommer att detta ständigt innehåller $Ca(OH)_2$, som hindrar magnesiumoxiden att gå i lösning. Metoden är sålunda att föredraga framför de tidigare anförda, såframt icke speciella omständigheter spela en avgörande roll, såsom då sulfater äro närvarande, vilka i alla fall skola avlägsnas med Ba.

5) Då den lösning, som skall analyseras, är fullständigt fri från H_2SO_4 kan man med framgång utfälla magnesium med gul, nyfälld Hg O. Flere gånger upprepad behandling och indunstning på vattenbad är nödvändig, men detta innebär icke någon stor olägenhet, då fällningarnas och de uppkomna filtratens volymer äro minimala, varför filtrering och indunstning icke taga mycken tid i anspråk. Överskottet fällningsmedel kan avlägsnas enbart genom upphettning, vilket är en stor fördel hos metoden gentemot de tidigare skildrade. Tyvärr blir avskiljandet av Mg icke alldelas fullständigt, utan måste man uppsöka och bestämma de Mg-mängder, vilka gå med alkalierna. De äro dock så små, att de icke hindra alkaliernas

noggranna bestämning, då man kan avdraga den här funna lilla Mg-halten från alkalierna. Genom att Mg på detta sätt måste bestämmas vid två tillfällen under analysens gång blir arbetet något ökat, men resultatens tillförlitlighet lida icke härav. Operationerna bliva icke i någon händelse så omständliga, som de under 1) till 3) beskrivna.

6) Metoden att fälla magnesium genom neutralt ammoniumkarbonat, som kristalliniskt ammoniummagnesiumkarbonat har av författaren prövats. Vid försöken observerades att filtraten voro långt ifrån fria från magnesium. Därtill visade det sig att fällningen innehöll avsevärda mängder alkalier. Metoden kan icke anses tillfredsställande.

7) Det har uppgivits att en del starka organiska baser såsom dimetylamin och guanidin utfälla $Mg(OH)_2$ fullständigt utan att överskott av fällningsmedlet verkar lösande. För att undersöka förhållandet lät författaren genom H. Hausen utföra en del försök, vilka här må refereras. Försöken utfördes så att ett visst antal ccm., 100 eller 200 ccm. av en lösning innehållande 0,5 g MgO per liter som $MgCl_2$, utan eller med en lika stor mängd alkaliklorider försattes med ett ringa, men säkert överskott av fällningsmedlet. Efter några minuters uppvärmning i dekanterglas företogs filtrering och uttvättning på filtrum. Härvid tillvaratogs skilt för sig 1:o den vätska (moderlut), i vilken fällningen ägt rum, 2:o de första 100 ccm. tvättvatten, 3:o ytterligare 100 ccm. tvättvatten. Som tvättvätska användes varmt destillerat vatten och var den angivna mängden fullt tillräcklig för åsyftad uttvättning av fällningen. Uti vätskeportionerna 1:o, 2:o och 3:o bestämdes mängden Mg O, som omräknades i % av totala mängden till försöken tagen Mg O.

Fällningsmedel	Moderluten	1:sta tvättvattnet	2:dra tvättvattnet
Ammoniak	15,2 %	15,6 %	6,0 %
Natriumhydrat	3,0 „	4,7 „	9,0 „
Tetrametylammoniumhydrat .	3,6 „	6,8 „	6,5 „
Tetraetylammoniumhydrat . .	4,0 „	2,0 „	3,2 „
Piperidin	0,8 „	7,5 „	4,1 „
Dimetylamin	5,0 „	6,8 „	7,0 „

Av försöken framgå otvetydigt att nyss utfällt magnesiumhydrat visar en så pass stor löslighet i hett, destillerat vatten, att ingen uttvättning med sådant bör få förekomma i motsats till vad som föreskrives i handböckerna. Tvättvattnet bör därför alltid försättas med litet av fällningsmedlet, vilket förhindrar magnesiumhydratets upplösning. Vid de här omtalade försöken nåddes de bästa resultaten med piperidin, vilket även framgår av tabellen, vars siffror i de flesta fall utgöra medeltal av flera försök.

8) Uti den vanliga silikatanalysen fäller man kalcium med ammoniumoxalat i starkt ammoniakalisk lösning. Denna lösning innehåller stora mängder ammoniumsalter och kan i och för utfällning av Mg därför icke koncentreras till önskad ringa volym, utan att ammoniumsalterna avlägsnas genom glödgning efter föregående indunstning på vattenbad. Om man behandlar glödgningsåterstoden med vatten, finner man att en del av densamma är olöslig, om analysmaterialet innehåller magnesium. Detta beror uppenbarligen på att ammoniumoxalatet vid indunstningen och glödgningen omsätter sig till magnesium- och alkalioxalater, vilka åter sedan giva upphov till alkalikarbonater och magnesiumoxid. Den glödgade pulverformiga magnesiumoxiden angripes icke eller endast föga av den lösning, som uppkommer vid glödgningsåterstodens behandling med vatten. Försök att till det härvid använda vattnet tillblanda litet piperidin har givit som resultat ett filtrat, som innehåller endast små spår magnesium. Detta filtrat har visat sig innehålla mindre mängder magnesia än de filtrat, som erhållas efter någon annan av de brukliga magnesiabestämningsmetoderna, Lawrence-Smiths metod undantagen. Endast denna synes giva fullständigt magnesiafria filtrat. I varje händelse är det här beskrivna förfarandet en utmärkt metod för skiljandet av magnesium från alkalierna i silikatanalyser, i det densamma har fördelen av större enkelhet, då det gäller att bestämma alkalier och magnesium i samma portion, varur de övriga vanliga och viktiga silikatbeståndsdelarna bestämmas. Metoden bör på denna grund få allmän användning.

Noggranna mineralanalyser äro svåra att åstadkomma, det vet var och en, som försökt sig på sådana. Endast nybörjaren tror att de förlöpa så glatt och ledigt, som läroböckerna i sina schemata angiva. Abnorma proportioner mellan analysmaterialets beståndsdelar framtvinga användningen av modifikationer av metoderna eller föra till metoder, som i vanliga fall icke skulle komma i fråga. Sålunda är det icke berättigat att påstå, att någon av de här anförda metoderna i alla fall skulle vara att förkasta eller att någon av dem skulle vara den enda riktiga. En var av dem kan, trots sina här framhållna brister, i ett givet fall vara den mest ändamålsenliga.

LISIÄ ANTIMONIN ANALYTIKAAN.

E. S. TOMULA.

(VALMISTAVIA TIEDONANTOJA).

Vuonna 1843 keksi *Fremy*[1] vaikealiukoisen natriumantimonatin. Analytisesti tätä yhdistystä tutkiessaan hän saa tuloksen, jonka mukaan se olisi pyroantimonihapon hapan natriumsuola, vaikkakin hän itse kutsuu sitä natriummeta-antimonatiksi. *Fremy* käyttää myös tätä vaikealiukoista yhdistystä ensi kerran analytisiin tarkoituksiin, nimittäin natriumin kvalitativiseen osottamiseen sekä sen kvantitativiseen määräämiseen kaliumin läsnäollessa. Mutta kvantitativisena metodina natriumin määräämiseksi on tällä *Fremyn* menetelmällä ainoastaan historiallinen merkitys. Antimonin analytikaan sovellutettuna käyttää *H. Rose*[2] hyväkseen natriumantimonatin vaikealiukoisuutta. Hän näet erottaa antimonin tinasta helposti kiteytyvänä natriumantimonatina, minkä hän uudelleen liuottaa suorittaakseen antimonin lopullisen määräyksen toisin keinoin. Sittemmin *H. Rose*[3] määrääkin antimonin natriumantimonatina. Mutta kun hän punnitsemista varten kuivasi saostuman ainoastaan 100° C lämmössä, missä temperaturissa ei natriumantimonatin saostuslämpötilasta riippuva kidevesi[4] vielä täydellisesti poistu, niin olivat tulokset siksi huonoja, että tällä menetelmällä ei ollut pysyvää merkitystä.

Edistysaskelta, joskaan ei ratkaisevaa, tietää *Beilstein & Bläsen*[5] ehdottama metodi antimonin määräämiseksi hehkutettuna ja punnittuna natriumantimonatina ($NaSbO_3$). Heidän

[1] *Fremy*, Journ. f. prakt. Chem. *29*, 86 (1843).
[2] *H. Rose*, Pogg. Ann. *71*, 302. (1847).
[3] *H. Rose*, Handbuch d. analytischen Chemie, 1871.
[4] *v. Knorre & Olschewsky*, Ber. d. d. Ch. Ges. *18*, 2359.
[5] *Beilstein & Bläse*, Zentral-Blatt *1890*, I 350.

menetelmänsä on seuraava: Antimonsulfidi huuhdotaan filtrumilta väkevään natriumhydroxidiliuokseen ja oxidoidaan vetysuperoxidilla. Lämmitetään ja samalla sekotetaan, kunnes happikaasua ei liuoksesta enää poistu. Jäähtyneen nesteen, johon on lisätty $^1/_3$ volymia alkoholia, annetaan seistä 36 tuntia. Saostunut natriumantimonati ($NaSbO_3 . 3^1/_2 aq$) pestään filtrumilla 25 % alkoholilla, johon litraa kohti on pantu 7 g natriumacetatia ja 7 cm^3 etikkahappoa. Lopuksi pestään 50 % alkoholilla. Saostuma kuivataan sekä hehkutetaan ja punnitaan porsliniupokkaassa. Tulokset ovat liian suuria. Arvelevat sen johtuvan siitä, että saostumaan jää muita natriumsuoloja.

Tämäkin menetelmä on unohduksiin joutunut. Se ei täytä lähestulkoonkaan exaktisen analysimetodin vaatimuksia. Ensinnäkin täytyisi saostuneen aineen kokoomuksen olla täysin selvillä. *Beilstein & Bläse* otaksuvat natriumantimonatin kokoomuksen olevan hehkuttamattomana $NaSbO_3 . 3^1/_2 aq$, joten se siis olisi meta-antimonihapon suola, vaikkakin he sitä kutsuvat vaan natriumantimonatiksi. Mutta eräässä toisessa antimonihappojen rakennetta koskevassa tutkimuksessaan väittävät *Beilstein & Bläse*[1], että antimonihapon suolat johtuvat yksinkertaisimmin yksiemäksisestä ortohaposta, vaikkakin myöntävät, että komplisoitu kidevesimäärä viittaisi pyrohappoon. Kun sen lisäksi useat aikaisemmat tutkijat olivat sitä mieltä, että natriumantimonati on pyroantimonihapon hapan suola, niin on tämäkin epämääräisyys edistänyt kysymyksessä olevan metodin unholaan joutumista. Sillä kuinka voi exaktisesti valita saostumisolosuhteet aineelle, jonka kokoomusta ei tunne. Niinpä ovatkin tulokset huonoja. Saostumaan jää aina epäpuhtautena alkalisuoloja. Vielä vaatii metodi tavattoman paljon aikaa, sillä ennen filtrausta on saostuman annettava seistä kokonaista 1 $^1/_2$ vuorokautta.

Jotta tästä alkuperäisestä *Beilstein & Bläsen* reseptistä voitaisiin kehittää lyhyt ja luotettava metodi antimonin kvantitativiseksi määräämiseksi on ryhdyttävä perusteellisesti tutkimaan natriumantimonatin rakennetta ja luonnetta, sen liukenevaisuutta ja dissosioitumissuhteita sekä saostumisnopeutta. Näitä

[1] *Beilstein & Bläse*, Zentral Blatt *1889*, *I* 803.

asioita koskevista tutkimuksistani ja niiden tuloksista, jotka erikoisena julkaisuna ilmestyäkseen ovat painossa, mainittakoon, että kysymyksessä oleva kiteinen natriumantimonati on ortoantimonihapon hapan natriumsuola (NaH_2SbO_4). Miedoissa vesiliuoksissaan se dissosioituu seuraavasti:

$$NaH_2SbO_4 \rightarrow Na^{\cdot} + 2H^{\cdot} + {}'''SbO_4$$

jolloin liuos reagoi happamesti. Tutkittaessa mononatriumortoantimonatin liukenevaisuutta havaittiin, että 100 cm^3 41,4 % etylialkoholia liuottaa ainoastaan 0,0001 g mainittua yhdistystä. Siis lisäämällä nesteeseen, missä saostus suoritetaan, riittävästi alkoholia voidaan antimoni saostaa kvantitativisesti mononatriumortoantimonatina. Suorittamalla saostusnesteessä johtokykymittauksia voitiin todeta, että 12 tunnin kuluttua saostamisen jälkeen on natriumortoantimonati täydellisesti saostunut ja kiinteänä fasina liuoksesta erottunut.

Edellisessä on jo mainittu, että *Beilstein & Bläsen* ohjeiden mukaan analysoidessa saadaan natriumantimonati, saostettaessa alkalisessa liuoksessa, epäpuhtaana. Tämä johtuu siitä että mononatriumortoantimonatin liuoksessa on vapaita H-joneja, mitkä alkalisessa nesteessä voivat ainakin adsorboida alkalia, vaikka ei tunnetakaan yhdistystä, missä edes toinen happohydroxylin vety olisi normalisesti natriumilla korvattu.

Suorittaessani valmistavia koeanalyseja havaitsin, että väkevästi alkalisesta liuoksesta saostettua mononatriumortoantimonatia ei saa pesemällä puhtaaksi. Kokeilin useilla eri pesunesteillä, mutta aina olivat tulokset liian suuria. Mutta jos alkalinen liuos, missä NaH_2SbO_4 vielä suureksi on liuenneena, neutralisoidaan etikkahapolla, niin saadaan hyviä tuloksia. Parhaat tulokset saadaan, jos nesteen, missä saostus suoritetaan, H-jonikonsentratio ($C_H = X$) on seuraavien arvojen välillä

$$10^{-7} > X > 10^{-9}$$

Saostuman pesemiseen ei *Beilstein & Bläsen* suosittelema neste sovellu, sillä se sisältää liian paljon suoloja. Kokeiltuani useilla eri nesteillä havaitsin, että saostumisen huuhtomiseen ja pesemiseen filtrumilla soveltuu parhaiten neste, mikä litraa kohti sisältää 3 g CH_3COONa, 3 cm^3 conc. CH_3COOH sekä 400 cm^3 alkoholia. Lopuksi on huuhdottava 50 % alkoholilla.

Edellisen perusteella voidaan käytäntöön soveltuvana metodina antimonin määräämiseksi esittää seuraavaa.

Jos analysin kulussa saadaan antimoni happona, esim. legeringejä typpihapolla käsitettäessä, niin sulattamalla rikin ja sodan seoksen kanssa se muutetaan natriumsulfantimonatiksi (Na_3SbS_4). Jos taasen on käsillä antimonkloridi, niin siitä saostetaan natriumsulfidilla vastaava antimonsulfidi, mikä liuotetaan ylimääräiseen natriumhydroxidiliuokseen. Välistä sattuu antimoni käsille jo valmiina sulfosuolaliuoksena. Mutta, jos on esillä kaliumsulfantimonatiliuos, niin siitä on hapolla saostettava antimonsulfidi, mikä liuotetaan natriumsulfidi ja – hydroxidiliuoksilla natriumsulfantimonatiksi. Tavalla tai toisella saatu sulfosuolaliuos lämmitetään noin 80° asteiseksi, ja tiputetaan siihen, samalla sekottaen, 30 % vetysuperoxidiliuosta, kunnes alkaa voimakkaasti happea nesteestä poistua. Hapetus täydennetään keittämällä, kunnes hapen kehitys on loppunut. Reaktion kulkua voidaan esittää yhtälöllä

$$Na_3SbS_4 + 8O_2 + 6NaOH = NaH_2SbO_4 + 4Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Alkalinen liuos neutralisoidaan 25 % etikkahapolla siten, että se on hapan fenolftaleiniin, mutta heikosti alkalinen lakmukseen nähden. Sekotetaan noin 1/4 tuntia. Jäähtyneeseen nesteeseen pannaan 1/2 sen volymia 96 % alkoholia pipetillä. Sekotetaan vielä 10 minuttia. Kun neste on seissyt 12 tuntia, niin filtrataan kiteinen mononatriumortoantimonati (NaH_2SbO_4). Pestään filtrumilla 4 kertaa edellisellä sivulla tarkemmin määritellyllä pesunesteellä. Lopuksi huuhdotaan 2—3 kertaa 50 % alkoholilla. Kuivattu suola erotetaan paperista, mikä porsliniupokkaassa erikseen poltetaan. Kun saostuman pääosakin on pantu upokkaaseen, niin hehkutetaan ensin pienellä liekillä kideveden poistamiseksi ja lopuksi 15 minutia täydellä Bunsenliekillä. Tämä hehkutus on suorittamieni tätä koskevien tutkimusteni mukaan riittävä konstantin punnituksen saavuttamiseksi. Hehkutettaessa mononatriumortoantimonati muuttuu natriummeta-antimonatiksi

$$NaH_2SbO_4 \rightarrow NaSbO_3 + H_2O$$

Punnitusta natriummetaantimonatista ($NaSbO_3$) lasketaan antimoni.

Tutkimukseni, mikäli ne koskevat myös antimonin määräämistä natriumantimonatina tinan läsnäollessa, tulevat, kuten edellisessä ohi mennen mainittiin, täydellisesti julkaistaviksi akatemisena tutkimuksena, joka on jo painossa.

UNDERSÖKNINGAR ÖVER FENYLKAMFENILOL.

FÖRBEREDANDE MEDDELANDE.

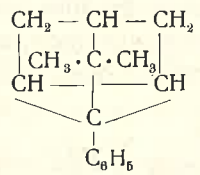
Av A. M. NORDSTRÖM.

I ett tidigare meddelande [1] har ovanskriven i korthet omnämnt den alkohol, fenylkamfenilol, som erhålles vid inverkan av fenylmagnesiumbromid på kamfenilon. Den är en tjock, oljig substans med kp. 166—167° vid 15 mm, $d_4^{20} = 1{,}0620$, $n_D^{23} = 1{,}55085$; MR = 65,11, ber. 64,99.

Vid alkoholens framställning bildas dessutom litet difenyl, som även i någon mån kunnat isoleras. Emedan detta kolväte och fenylkamfenilol ha ungefär samma kokpunkt, är det dock ej möjligt att fullständigt avlägsna nämnda förorenande substans. För fenylkamfenilol erhålles vid förbränning ständigt en något för låg kolhalt.

Analys: 0,1800 g subst.: 0,5456 g CO_2, 0,1478 g H_2O.
Beräknat: C 83,25, H 9,34.
Funnet: „ 82,68, „ 9,18.

Vid vattenavspjälkning erhålles av alkoholen ett kolväte, för vilket jag i mitt tidigare meddelande angav en mindre väl grundad formel. Enligt de resultat, som senare ernåtts, och med stöd av liknande arbeten av *Ruzicka* [2] och *Bredt,* [3] har jag numera kommit till den slutsatsen att kolvätet i fråga med all sannolikhet har följande konstitution:



[1] Öv. av Finska Vetenskaps-Soc. förh. Bd LVIII. Avd. A. N:o 16 (125).
[2] *Z. bl. 1919 I,* 357.
[3] Journ. f. pr. Chem. [2] 98, pag. 99 (1918).

Det har framställts av fenylkamfenilol genom upphettning med utspädd svavelsyra, med isättika försatt med några droppar svavelsyra och enligt *Tschugaeff* genom sönderdelning av xantogensyreestern. Det innehåller alltid, oberoende av framställningsmetoden, en ringa mängd omättat kolväte, som avlägsnats genom oxidation med permanganat. Det tricykliska kolvätet är synnerligen beständigt mot oxidation och angripes ej vid kokning med neutral eller alkalisk kaliumpermanganatlösning och endast obetydligt av sur permanganatlösning vid rumstemperatur. Vid kokning i sur lösning bildas en syra, som dock ej är enhetlig och tillsvidare ej kunnat framställas i ren form.

Kolvätet har konstanterna: $d_4^{20} = 1{,}0002$, $n_D^{18} = 1{,}54679$; MR $= 62{,}70$, ber. 63,00.

Det adderar endast med svårighet klorväte, varför någon ren hydroklorid ej kunnat erhållas. Ej häller bildas någon nitrosoklorid.

På vanligt sätt behandlad med isättika och 50 % svavelsyra undergår kolvätet ej i nämnvärd mån den Bertram-Wahlbaum'ska reaktionen. Genom användning av myrsyra i stället för ättiksyra lyckades det dock att genomföra esterifieringen. Den härvid bildade estern, fenylapobornylformiat,[1] har kokpunkten 183,5—185° vid 18 mm. och utgör en tjock, oljig vätska med konstanterna: $d_4^{20} = 1{,}0801$, $n_D^{20} = 1{,}53461$; MR $= 70{,}10$, ber. 69,05.

Analys: 0,1723 g subst.: 0,4976 g CO_2, 0,1279 g H_2O.
Beräknat: C 78,62, H 8,20.
Funnet: „ 78,76, „ 8,24.

Vid förtvålning av estern erhålles en alkohol, fenylapoborneol, en seg halvfast substans med kp. 164,5—166° vid 7 mm. Konstanter: $d_4^{23} = 1{,}0583$, $n_D^{22} = 1{,}55160$; MR $= 65{,}18$, ber. 64,99.

[1] Här och i det följande begagnas dessa benämningar på de erhållna nya föreningarna, då det är sannolikt att de ha den härmed angivna konstitutionen, oaktat något bindande bevis för riktigheten av denna uppfattning tillsvidare ej föreflnnes.

Analys: 0,1553 g subst.: 0,4755 g CO_2, 0,1278 g H_2O.
Beräknat: C 83,25, H 9,34.
Funnet: „ 83,50, „ 9,20.

Fenylapoborneol bildar ett surt ftalat, som kristalliserar i fina nålar med smp. 164°.

Fenylapobornylfenylisocyanat har smp. 172°.

Genom oxidation av fenylapoborneol bildas motsvarande keton, fenylapokamfer. Det visade sig emellertid, att alkoholen är rätt svårt oxiderbar, så att alltid en liten mängd alkohol blev oangripen. Möjligen är oxidationsprodukten icke enhetlig, utan innehåller jämte den sekundära alkoholen, fenylapoborneol, även i mindre mängd någon tertiär alkohol, som vid oxidationen ej angripes. Den icke fullt rena kamfern (av brist på material har den tills vidare ej kunnat framställas fullkomligt ren) hade följande konstanter: kp. 185—187° vid 20 mm; $d_4^{22} = 1{,}0716$, $n_D^{20} = 1{,}55228$; MR $= 63{,}78$; ber. 63,47.

Analys: 0,1895 g subst.: 0,5840 CO_2, 0,1553 g H_2O.
Beräknat: C 83,64, H 8,89.
Funnet: „ 84,04, „ 9,18.

Med semikarbazid bildar kamfern lätt en semikarbazon med smp. 214°.

Analys: 0,0988 g subst.: 0,2568 g CO_2, 0,0660 g H_2O.
Beräknat: C 70,84, H 7,82.
Funnet: „ 70,88, „ 7,75.

En oxidation av fenylapokamfer är svår att utföra, emedan man ej i detta fall som vid vanlig kamfer kan använda salpetersyra som oxidationsmedel, då denna samtidigt nitrerar fenylgruppen. Av olika oxidationsmedel, som försöktes, visade sig en kombinerad oxidation med kromsyra i isättiklösning och kaliumpermanganat vara det enda, som ledde till målet, ehuru syran också då erhölls i dåligt utbyte. Den erhållna fenylapokamfersyran kristalliserar i sidenglänsande fjäll med smp. 205°.

0,2260 g syra förbrukade 3,5 cm³. $^n/_2$ alkali. Ber. 3,47 cm³.

Fenylapoborneol ger behandlat enligt *Tschugaeff* ett kolväte, fenylapobornylen. Konstanter: kp. 135° vid 13 mm; $d_4^{20} = 0{,}9907$, $n_D^{19} = 1{,}54466$; MR = 63,16, ber. 63,00.

Analys: 0,1649 g subst.: 0,5498 g CO_2, 0,1333 g H_2O.
Beräknat: C 90,81, H 9,19.
Funnet: „ 90,93, „ 9,04.

Som biprodukt erhölls i ringa mängd ett annat omättat kolväte med kp. 70—74° vid 8 mm. Konstanter: $d_4^{21} = 0{,}9108$, $n_D^{17} = 1{,}53619$; MR = 67,59.

Analys: 0,1510 g subst.: 0,5012 g CO_2, 0,1231 g H_2O. —
0,1577 g subst.: 0,5243 g CO_2, 0,1282 g H_2O.
$C_{15}H_{18}$ Beräknat: C 90,81, H 9,19.
Funnet: „ 90,51, „ 9,12.
„ „ 90,67, „ 9,09.

Vid oxidation av detta kolväte bildas benzoesyra och en keton, vars semikarbazon smälter vid 199°.

Fenylapobornylen adderar mycket trögt klorväte, men bildar med lätthet en nitrosoklorid, smp. 164°.

Oxideras ovannämnda kolväte med alkalisk kaliumpermanganatlösning, bildas samma syra, som erhålles vid oxidation av fenylapokamfer. 0,2105 g av denna syra förbrukade 3,25 cm³ $^n/_2$ alkali. Ber. 3,23 cm³.

Analys: 0,0721 g subst.: 0,1812 g CO_2, 0,0448 g H_2O.
Beräknat: C 68,70, H 6,86.
Funnet: „ 68,54, „ 6,95.

Syran bildar en anhydrid med smp. 118—119°.

Analys: 0,1018 g subst.: 0,2746 g CO_2, 0,0628 g H_2O.
Beräknat: C 73,77, H 6,56.
Funnet: „ 73,56, „ 6,90.

Av fenylapokamfersyra erhålles vid förestring med etylalkohol och svavelsyra en dietylester med kp. 200—201° vid 7 mm. Konstanter: $d_4^{20} = 1{,}0728$, $n_D^{18} = 1{,}50596$; MR = 87,88, ber. 87,44.

Analys: 0,2235 g subst.: 0,5889 g CO_2, 0,1600 g H_2O.
Beräknat: C 71,65, H 8,26.
Funnet: „ 71,86, „ 8,01.

Vid esterifieringen bildas även en mindre mängd α-etylestersyra, vilken ej erhållits i fast form. Den är förorenad av fri fenylapokamfersyra.

β-etylestersyran kan framställas genom partiell förtvålning av den neutrala estern. Denna sura ester har smp. 135°. 0,3668 g av estersyran förbrukade 2,6 cm³. $^n/_2$ alkali. Ber. 2,53 cm³.

Analys: 0,1866 g subst.: 0,4805 g CO_2, 0,1286 g H_2O.
Beräknat: C 70,33, H 7,64.
Funnet: „ 70,22, „ 7,71.

Undersökningen fortsättes.

UNDERSÖKNING ÖVER ISOMERERS UPPKOMST VID SUBSTITUTION I CYMOLKÄRNAN.

Av F. W. KLINGSTEDT.

I avsikt att närmare undersöka uppkomsten av isomerer vid monosubstitution i p-cymolkärnan planlades av mig för några år sedan en längre undersökning vid universitetets kemiska laboratorium. Innan den förberedande studie, vars resultat härmed publiceras, ännu hunnit slutföras, offentliggjorde tvänne amerikanska kemister[1] ett arbete, som behandlade precis samma uppgift jag närmast hade föresatt mig att lösa. Till följd av deras mellankomst avstod jag tillsvidare från att fullfölja den planlagda undersökningen.

Utgående från karvakrol resp. tymol ha de framställt ren cymol-2-karbonsyra ($CH_3 = 1$) och den förut okända cymol-3-karbonsyran. Genom att från bromcymol medels Grignards reaktion framställa cymolkarbonsyra och jämföra denna med de rena 2- och 3-karbonsyrorna ha de funnit, att den utgör en blandning av dessa båda monokarbonsyror, ungefär i förhållandet 4 : 1, och att alltså den bromid, som bildas vid bromering av p-cymol, i motsats till vad man tidigare antagit[3] och såsom var att vänta är en blandning av 2- och 3-monobromcymol.

Från bromcymol erhölls vid mina försök, såsom av data i den experimentella delen närmare framgår, nästan enbart

[1] *Bogert* och *Tuttle*, Journ. of Am. Chem. Soc. XXXVIII, sid. 1349 (1916).
[2] Jmfr. *Beilstein*, Handb. d. Org. Ch. III uppl. Bd. II, sid. 1396.
[3] „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ 69.

2-karbonsyra. Orsaken till de divergerande resultaten står synbarligen att söka hos våra bromsubstitutionsprodukters olika beskaffenhet som en följd av den något olika utförda bromeringen. *Bogert* och *Tuttle* hava använt bromöverskott, järn som katalyt och uppvärmning av bromeringsprodukten för reaktionens slutförande. De ha av monosubstitutionsprodukten sålunda lyckats erhålla icke ens hälften av den beräknade mängden, medan vid mina försök, som utfördes vid låg temperatur, utan efterföljande värmning och med ett underskott av brom, resulterat ett utbyte av 70 %. Man kan ifrågasätta om deras bromcymol representerar det primära stadiet av monosubstitution och att konkurrensen om det negativa substituerande elementet (Br) mellan de båda kolatomerna (2 och 3), vid vilka substitutionen sker, skulle primärt leda till substitutionsförhållandet 4 : 1. Mina resultat tyda på att primärt uppstår i övervägande mängd blott 2-bromcymol. Det är möjligt att den uppvärmning *Bogert* och *Tuttle* underkastat bromeringsprodukten medfört en förskjutning i isomeriförhållandet, så att 3-derivatet ökats på bekostnad av 2-derivatet. Förloppet vid sulfonering av cymol vid olika temperatur synes tillåta en sådan förmodan. Även är det tänkbart att bromöverskottet, som kommit till användning och självfallet medfört en substitution utöver monosubstitutionsstadiet,[1] angripit främst en del av 2-bromcymolen, sålunda åstadkommande en oriktig bild av det primära substitutionsförloppet. Huru detta under olika betingelser kan gestalta sig, må genom förnyade undersökningar avgöras; brist på material och tid ha hindrat mig att i sådan riktning komplettera denna förberedande undersökning.

Även den cymolkarbonsyra, som av mig erhållits över i köld sulfonerad cymol, synes i huvudsak ha bestått av 2-karbonsyra. Då emellertid utbytet av cymolkarbonsyra vid det härvid använda förfaringssättet blivit mycket klent, är man föga berättigad att av det erhållna resultatet draga några bestämda slutsatser angående förloppet av sulfoneringen av

[1] *Bogert* och *Tuttle* ange icke, huruvida de erhållit högre bromerade produkter och vart resten av cymolen tagit vägen.

cymol vid låg temperatur med abs. svavelsyra. Det förefaller, som om härvid i stort sett skulle uppkomma blott 2-sulfonsyra. För exakt utredande av det förhållande, i vilket de båda isomererna uppkomma vid sulfonering av cymol under olika betingelser, måste andra metoder utarbetas.

Föreliggande undersökning har utförts tillsammans med provisor *A. Virtanen;* för hans medverkan ber jag här att få uttala min tacksamhet.

EXPERIMENTELL DEL.

Bromering av p-cymol.

Vid framställning av bromcymol användes som utgångsmaterial den p-cymol, vilken uppstår som biprodukt vid kokning av sulfitcellulosa. Kolvätet härstammade från Woikka bruk och renades genom upprepad destillation över natrium; kokpunkten vid vanligt tryck var 175—176°. Bromeringen tillgick så att till kolvätet, försatt med en ringa kvantitet järnspån, under omröring och kylning med isvatten långsamt droppades ren, torr brom i mörker. Bromen träder nästan omedelbart i aktion under dylika betingelser och reaktionen förlöper tack vare kylningen lugnt till ända. För att såvitt möjligt begränsa haloidens inverkan till monosubstitution användes blott hälften av den beräknade bromkvantiteten. Vid användning av 200 g brom för 340 g cymol tog bromeringen omkring ett dygn i anspråk. Bromeringsprodukten tvättades fri från halogenväte med vatten och destillerades med vattenånga. Efter torkning med klorkalcium fraktionerades bromeringsprodukten tvänne gånger i vakuum. Bromcymolens kp_{11} 103°, $D^{15}_{15} = 1{,}24$. Högre bromerade derivat hade icke bildats i påvisbar mängd. Utbytet utgjorde 190 g eller något över 70 %,[1] medan de amerikanska kemisterna, som arbetat med bromöverskott och järn som katalyt, erhöllo något över 40 % monobromid. Analys:

0,1650 g subst. gav 0,1434 g AgBr

$C_{10}H_{13}Br$ Ber. Br 37,52 %
Erh. „ 36,99 „

[1] Att utbytet av ren bromcymol ej blivit större beror på att en del av bromiden stannat i en blandfraktion tillsammans med oangripen cymol.

Framställning av 1-metyl-4-isopropylbenzolkarbonsyra från bromcymol.

20 g bromcymol, 2 g magnesiumspån och 40 cm³ abs. eter värmdes lindrigt i en med återloppskylare försedd kolv på vattenbad. Reaktionen, som lätt inträder vid omröring, slutfördes inom en timme. Samma mängd eter tillsattes och under kylning inleddes från en Kippapparat en långsam ström av med saltsyra och marmor framställd, tvättad och över svavelsyra torkad koldioxid under 30 tim. Därpå infördes i kolven isstycken och grignarderingsprodukten sönderdelades med 15 % saltsyra. Eterskiktet avskildes och vattenskiktet utskakades ett par gånger med små mängder eter. Etern fick avdunsta i draghål. En gulaktig olja, som snart stelnade till en halvfast, kristallfylld massa, kvarblev härvid. Utbyte 6 g. Kristallerna sögos fria från olja och vägde ungefär 4 g, motsvarande c:a 25 % av det teoretiska utbytet. *Bogert* och *Tuttle,* som arbetat med komprimerad, ren koldioxid, uppnådde 35—40 %. Vid kristallisation ur dels utspädd alkohol, dels glycol, vari syran lätt löser sig i värme, men föga vid rumstemperatur, erhöllos nålformiga — stavliknande kristaller med smp. 69° (korr.). Liknande resultat erhölls vid ett annat försök med 60 g bromcymol som utgångsmaterial. Cymol-2-karbonsyra (metyl = 1) smälter enligt *Bogert* och *Tuttle* vid 71,7° (korr.), cymol-3-karbonsyra 84° (korr.).

Försök gjordes att enligt *Bogert* och *Tuttle* ur syran med smp. 69° isolera de båda däri eventuellt ingående komponenterna, 2- och 3-karbonsyra. För detta ändamål löstes 7 g syra i den beräknade mängden pottaskelösning (2,7 g K_2CO_3 + 100 cm³ H_2O). För avlägsnande av något olösligt oljartat ämne, som trots omkristallisationerna häftat vid syran och självfallet verkat deprimerande på smältpunkten, utskakades kalisaltlösningen med eter. Ur den klara lösningen utfälldes cymolkarbonsyran successivt i 6 fraktioner med den beräknade mängden utspädd ättiksyra (2,8 g isättika i 50 cm³ vatten). Fraktion 1 hade, kristalliserad ur utspädd ättiksyra, smältpunkten 68—69°, fraktion 6 smp. 69—70°. Fraktion 1 löstes i soda och halva mängden syra utfälldes med saltsyra. Kristalliserad ur utspädd ättiksyra erhölls för denna fraktion av syran 69,5—70,5° (korr.). Även fraktion 6 löstes i soda, varpå 2/3 av syran utfälldes och filtrerades bort. Från moderluten utfälldes återstoden, som efter kristallisation ur utspädd ättiksyra hade smp. 70,5—71° (korr.). Förenade genom omkristallisation ur nämnda lösningsmedel gåvo dessa sistanförda fraktioner smp. 69,5—70,5°. Av ovan beskrivna fraktionerade utfällning och kristallisation synes framgå att den ur bromcymol erhållna karbonsyran utgjorts av tämligen enhetlig, om än icke alldeles ren cymol-2-karbonsyra.

Cymolkarbonsyra är ytterst lätt löslig i alla vanliga organiska

lösningsmedel såsom eter, metyl-, etyl- och amylalkohol, benzol, petroleter, aceton, nitrobenzol, isättika, kloroform och kolsvavla. Den kan med fördel kristalliseras ur utspädd ättiksyra så, att substansen först löses i något stark syra, varpå vatten tillsättes, tills en knappt märkbar grumling framträder. Under förloppet av några dagar bildas i vätskan långa, fina och glänsande nålar.

Analys: 0,1899 g subst. gav 0,5178 g CO_2, 0,1387 g H_2O
0,1558 g „ „ 0,4230 g „ 0,1120 g „

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,11 %, H 7,92 %
Erh. „ 74,35 „ „ 8,17 „
„ 74,03 „ „ 8,04 „

Syreamiden framställdes ur 1 g karbonsyra och 1,8 g PCl_5, vilka sammanblandades i torr kolv och skyddade för luftens fuktighet lämnades att stå ½ tim., innan en kort uppvärmning på vattenbad i och för reaktionens slutförande skedde. Efter svalnandet droppades syrekloriden i 10 g konc. ammoniak, avkyld med is-koksaltblandning. Den avskilda amiden kristalliserades ur vatten 3 ggr, då smp. blev konst. 145°—146°. Vid analys erhölls 8,06 % N, ber. 7,91 %. Smältpunkten för cymol-2-karbonsyrans amid anges av de amerikanska forskarena vara 147° (korr.), för 3-karbonsyrans amid 137,5° (korr.). 18 g av den oljartade beståndsdel, som genom avsugning isolerats från råprodukten efter nämnda grignarderingar, underkastades fraktionerad destillation i vakuum. Vid 15 mm upptogos följande fraktioner: a) kp. 65—85° 4,9 g; b) 85—120°, huvudmassan 112—120° 8,1 g; c) 120°—200°, huvudm. 198—200°. Frakt. a kokade vid vanligt tryck i huvudsak vid 175°—177° (= cymol), frakt. b åter vid 225—230° [= bromcymol (halogenhaltig)]. Frakt. c destillerades ånyo vid 22 mm: en mindre mängd gick över före 210°, resten 210°—236°, huvudsakligen 219—223°. Ur den lägre kokande delen erhölls genom förnyad fraktionering vid 15—17 mm 0,4 g bromcymol. Ur den högre kokande fraktionen 219—223° erhölls genom tvenne gånger upprepad destillation 2,2 g av en svagt gulfärgad olja kp_{15} 209—211°, som ej kunde bringas att stelna.

Analys: 0,1150 g subst. gav 0,3665 CO_2, 0,0992 g H_2O
0,1324 g „ „ 0,4204 „ 0,1110 g „

$C_{31}H_{40}O$ Ber. C 86,85 %, H 9,41 %
Erh. „ 86,92 „ „ 9,65 „
„ 86,60 „ „ 9,38 „

Fraktioneringen av den flytande delen av reaktionsprodukten ger

vid handen, att c:a 8,5 g bromcymol återvunnits (som en följd av att icke fullt den teoretiskt beräknade magnesiumkvantiteten använts) och att såsom biprodukter vid reaktionen bildats något cymol, c:a 5 g, och av analysen att döma även tricymylkarbinol i ringa mängd, något över 2 g. Uppkomsten av den förra, anförd som reaktionsprodukt även av *Bogert* och *Tuttle*, står att hänföra till en ringa halt av fuktighet hos koldioxiden,[1] uppkomsten av den senare, tidigare okänd, står åter att söka i samma bireaktioner, som leda till bildning av trifenylkarbinol ur fenylmagnesiumbromid.[2]

Sulfonering av p-cymol.

Vid sulfonering användes samma cymol som vid bromeringen. Sulfoneringen skedde så, att till cymolen under omröring långsamt fogades den trefaldiga mängden absolut svavelsyra under god avkylning, varpå omröringen i köld fortgick, tills kolväteskiktet fullständigt försvann. För 200 g cymol åtgick härtill c:a 6 tim. Sulfoneringsprodukten droppades i kall, mättad koksaltlösning, ur vilken cymolsulfonsyrat natrium inom kort begynte kristallisera. Genom yttre avkylning med vanlig köldblandning bragtes saltets utkristallisering till avslutning inom några timmar. Massan avsögs och tvättades med något mättad koksaltlösning.

För rening överfördes natriumsaltet i motsvarande bariumsalt genom upplösning i hett vatten och tillsats av ett ringa överskott $BaCl_2$-lösning. Den kokheta lösningen befriades genom filtrering från bariumsulfat. Vid avsvalnandet kristalliserar bariumsaltet ur en icke alltför koncentrerad lösning i mer än cm-långa, smala, spetsade plattor. Ur 200 g cymol erhöllos 270 g rent cymolsulfosyrat barium. Detta återfördes i Na-salt genom upplösning i hett vatten och tillsats av sodalösning. Den från bariumkarbonat befriade lösningen indunstades på vattenbad till torrhet och natriumsaltet torkades till konstant vikt vid 100°.

Framställning av 1-metyl-4-isopropylbenzolkarbonsyra ur sulfosyrans alkalisalt.

Lika delar av det ovan beskrivna, torra natriumsaltet och vattenfritt kaliumformiat[3] upphettades efter noggrann omblandning till

[1] Jmfr *Meyer & Tögel*, Ann. 347, sid. 55.
[2] *Meyer & Tögel*, Ann. 347, sid. 60; *Schroeter*, Ber. d. d. Chem. Ges. *36*, 3005 (1903).
[3] Jmfr *H. Meyer*, Anal. und Konst.-ermittlung org. Verb. III Aufl. Berlin 1916, sid. 435.

smältning i järndegel, så länge tills massan under skumning begynte färgas mörk. Smältan löstes i vatten, vilket ansyrades med svavelsyra. Härvid framträdde först svavelväte-, sedan svaveldioxid-lukt. Ur den svavelsura lösningen avskilde sig inom kort nålformiga kristaller. Dessa separerades, efter ett dygns förvaring i isskåp, genom filtrering och omkristalliserades ur vatten. Smältpunkten var 66—67°. Genom förnyad kristallisation dels ur glycol, dels ur utspädd ättiksyra steg smp. till 69—69,5° (korr.), där den stannade. Ett blandprov med den syra med samma smältpunkt, som erhållits ur cymylmagnesiumbromid och koldioxid, visade ingen smältpunktsdepression. Den ur sulfosyran erhållna karbonsyran synes sålunda vara något förorenad cymol-2-karbonsyra.

Syreamid framställdes på samma sätt som tidigare nämnts ur 20 mg syra (smp. 69°); kristalliserad ur mycket utsp. alkohol smälte amiden 145—146° och efter omkristallisation 146—147°. Den utgjordes sålunda i huvudsak av 4-isopropyl-1-metylbenzol-2-karbonsyreamid, som enligt *Bogert* och *Tuttle* smälter vid 147° (korr.).

Utbytet av karbonsyra, som erhölls på detta sätt, blev synnerligen minimalt, huru mycket än betingelserna vid smältningen varierades. Emedan natriumformiatets och cymolsulfosyrat kaliums smältpunkter ligga närmare varandra än de tidigare nämnda komponenternas låter sig smältningen lättare genomföra vid användning av de nyss nämnda salterna. Sulfosyrans kaliumsalt framställdes härvid genom omsättning mellan denna syras bariumsalt och kaliumkarbonat. Av 100 g sulfosyrat kalium resulterade blott 1,5 g rå cymolkarbonsyra!

LA CORRESPONDANCE DU VOLUME ATOMIQUE DANS LA THÉORIE DES ÉLECTRONS.

Par JARL A. WASASTJERNA.

Partant des hypothèses:

1° qu'un atome possède un volume précis, limité d'une surface sphérique,

2° que les atomes sont à considérer comme des corps absolument élastiques et indéformables, ce qui implique qu'au moment du concours des atomes leurs centres se trouvent à la distance 2 r l'un de l'autre, où r = le rayon de la sphère et

3° que la surface de l'atome est conductrice, c'est de deux manières, entièrement indépendantes l'une de l'autre, qu'on peut calculer le volume total, N. V. de tous les atomes N, contenus dans un grammatome de la substance gazeuse ou fluide.

L'une de ces méthodes se base sur la théorie Clausius—Mosotti dès diélectrica (qui s'appuie sur 1° et 3°). L'autre est fondée sur la formule van der Waals (1° et 2°). Les dites hypothèses peuvent aussi être appliquées aux molécules et il s'est trouvé que tous les deux modes de calcul aboutissent à un résultat accordant, même en cas des combinaisons assez compliquées. Ceci est déjà en soi excessivement remarquable, mais on arrive à des conclusions d'une plus haute portée encore, si l'on combine le volume de fait, ainsi obtenu, d'un grammatome respectivement d'une molécule, avec la formule Clausius—Maxwell, laquelle s'appuie sur les hypothèses 1° et 2° et définit le parcours moyen de la particule dans un gaz (ici nous nous bornons aux gaz) comme une fonction de N et r. Le parcours moyen peut être calculé non seulement

en partant de l'expression du frottement intérieure des gaz, mais aussi des coefficients de diffusion ou de la conductibilité calorifique. Ainsi on obtient un terme pour N, qui pour tous les gaz non associés ou dissociés, analysés sous ce rapport, aura dans la pratique la même valeur et qui d'une manière parfaitement satisfaisante s'accorde avec la valeur de N selon le calcul du mouvement de Brown, la théorie de rayonnement de Planck, les mesurages directs de la charge d'un électron de Millikan ou bien par le calcul direct des α-particules envoyées par seconde d'une certaine quantité déterminée de radium.

Cependant selon la théorie des électrons on considère un atome comme un système composé d'un noyau positif, autour duquel tournent un nombre d'électrons négatifs. On se demande alors de quoi puisse dépendre l'exactitude de tous les résultats antérieurs, puisque pourtant les hypothèses faites 1° —3° concernant la structure et les propriétés de l'atome évidemment n'ont pas de valeur réelle. En effet il faut que les conséquences mathématiques des hypothèses susdites s'accordent aussi avec la nouvelle conception, fondée sur la théorie des électrons. Appuyé sur la théorie des électrons et la théorie Clausius—Mosotti dès diélectrica, j'ai réussi à constater mathématiquement la portée réelle du diamètre d'atome, défini par l'hypothèse 1°.

Nous concidérons un atome comme composé d'un noyau positif, autour duquel tournent en parcours circulaires p électrons d'un nombre d'oscillations, correspondant à la longueur d'onde λ_o. Vu que l'atome est électriquement neutre, la charge du noyau positif est $= p \cdot e$, quand $e =$ la charge d'un électron. Pour un électron déterminé la force d'attraction vers le noyau est évidemment

$$\frac{p \cdot e^2}{\varrho^2}$$

dont ϱ est le rayon du parcours de l'électron. Mais l'accélération vers le noyau est

$$\frac{4\,\pi^2 \cdot \varrho}{T^2}$$

si T est le temps d'oscillation de l'électron. On a ainsi l'égalité

$$\frac{p \cdot e^2}{\varrho^2} = \frac{4\,\pi^2 \cdot \varrho \cdot m}{T^2}$$

où m est la masse de l'électron. D'ailleurs $T = \frac{\lambda_o}{c}$, dont c est la vitesse de la lumière. Ainsi, après une simple transformation, on trouve

$$\tfrac{4}{3}\,\pi\varrho^3 = \frac{p \cdot e^2 \cdot \lambda_o^2}{3 \cdot \pi \cdot m \cdot c^2} \qquad (1)$$

La formule de dispersion de Planck—Lorentz, fondée sur la théorie des électrons, explique pourtant le coefficient de réfraction n comme une fonction des paramètres ci-dessus expliqués, la longueur d'onde de la lumière employée λ, ainsi que le poids d'atome A et la densité d.

$$\frac{A}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N \cdot p \cdot e^2}{3\,\pi\,c^2 m} \left\{ \frac{\lambda_o^2}{1 - \left(\frac{\lambda_o}{\lambda}\right)^2} \right\} \qquad (2)$$

pendant que la théorie Clausius—Mosotti donne

$$\frac{A}{d} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = N \cdot V \qquad (3)$$

où ε est le constant diélectrique. De sorte que par la combinaison de (2) et (3)

$$V = \lim_{\lambda = \infty} \frac{p \cdot e^2}{3\,\pi\,c^2 m} \left\{ \frac{\lambda_o^2}{1 - \left(\frac{\lambda_o}{\lambda}\right)^2} \right\}$$

d'où conformément à (1) vient

$$V = \tfrac{4}{3}\,\pi\varrho^3$$

et

$$r = \varrho$$

Ce résultat implique que par le diamètre d'atome il faut entendre le diamètre du parcours de l'électron, et par le volume atomique la sphère qui est définiée par tous les parcours possibles des électrons.

La portée réelle de l'hypothèse 2° se réduit à ceci: au concours de deux atomes le minimum de la distance entre les noyaux est égal au diamètre des parcours des électrons.

Åbo, le 1:er mai 1920.

ESTERIKONDENSATION REAKTIOMEKANISMISTA.

N. J. TOIVONEN

Esterikondensatiolla ymmärretään yhden esterimolekylin tiivistymistä jonkun esteri- tai ketonimolekylin kanssa niin, että esterin alkoksyliryhmä OR[1] poistuu toisen molekylin karbonylin viereisestä hiiliatomista lähtevän vetyatomin kanssa. Tällöin muodostuu side edelliseen molekyliin jääneen CO-ryhmän hiiliatomin ja vetyä menettäneen hiiliatomin väliin. Kondensoitumisen tuloksena on täten aina β-ketokarbonihappoesteri tai β-diketoni. Kondensoituminen voi myös tapahtua saman molekylin sisällä, renkaan täten muodostuessa.

Esterikondensoitumisen klassillinen esimerkki on asetetikkaesterin muodostuminen kahdesta etikkaesterimolekylistä (*Geuther* 1863). Asetetikkaesteri on samalla tärkein tämän syntesitavan kautta saatavista yhdistyksistä. Sen merkitys sekä tieteessä että teknikassa on sangen suuri.[2] Siksi onkin luonnollista, että ei ole tyydytty kuvaamaan sen syntymisreaktiota vain seuraavalla yleisellä kaavalla:

$$CH_3 \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot COOC_2H_5 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH,$$

vaan on pyritty esittämään kaavoilla myös reaktion sisempi mekanismi ja ne välimuodot, joiden kautta kondensoituminen tapahtuu.

Yleisen mielipiteen, mikäli se esiintyy tapaamissani oppi-, käsi- ja teoretisissa kirjoissa, poikkeuksetta hyväksymä selitys on *Claisen*'in antama 1887. Koska reaktiossa täytyy olla

[1] R = alkyli.

[2] Vrt. esim. *Georg Cohn:* Ein Jubiläum des Acetessigesters, Ch. Ztg. *1913,* 1469.

läsnä natriumia joko metallina, alkoholatina tai natriumamidina, mutta erityisesti, koska reaktio tapahtuu jo natriumetylatin alkoholisessa liuoksessa, otaksutaan että natriumetylati (jota pienissä määrin voi muodostua jo natriumin vaikuttaessa etikkaesteriin tai siinä epäpuhtautena olevaan alkoholiin) liittyy ensin yhden esterimolekylin karbonyliin:

$$CH_3 \cdot C(=O)(OC_2H_5) + NaOC_2H_5 \rightarrow CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2$$

Näin syntynyt additiotulos reagaa sitten toisen esterimolekylin kanssa, niin että kaksi molekyliä alkoholia poistuu:

$$CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2 + H_2CH \cdot COOC_2H_5$$
$$\rightarrow CH_3 \cdot C(ONa) : CH \cdot COOC_2H_5 + 2\,C_2H_5OH.$$

Asetetikkaesteri saadaan syntesissä aina ylläkuvattuna natriumiyhdistyksenä, josta itse esteri etikkahapon avulla vapautetaan.

Niin monia ja näennäisesti päteviä todistuksia kuin tämän selitystavan puolesta tavallisesti esitetäänkin (vrt. esim. *Noyes:* Kurzes Lehrbuch der org. Chemie, s. 451) tuntuu se monestakin syystä luonnottomalta. Alkoholimolekylien muodostuminen noin helposti eri molekyleissä olevista osistaan tuo mieleen jonkinlaisen kaukovaikutuksen. „Selitykseltä" eivät ylläolevat kaavat täysin tunnu, vaan vaatisivat ne oikeastaan oman selityksensä.

Pikemmin kääntyy mieli tätä kondensatiota ajatellessa vertaamaan sitä aldehydien ja ketonien välisiin kondensoitumisiin, lähinnä aldoli- ja aldehydikondensoitumiseen. Viimemainituissa ilmiöissä, jotka voidaan kuvata esim. kaavoilla:

$$\underset{\text{(2 mol. asetaldehydiä)}}{CH_3 \cdot \overset{\overset{O}{\|}}{C}H + \overset{\overset{H}{|}}{C}H_2 \cdot CHO} \rightarrow \underset{\text{(asetaldoli)}}{CH_3 \cdot \overset{\overset{OH}{|}}{C}H - CH_2 \cdot CHO}$$
$$\rightarrow \underset{\text{(krotonaldehydi)}}{CH_3 \cdot CH = CH \cdot CHO}$$

ilmenee sekä karbonyiin kaksoissiteen vahva additiokyky, että karbonylin viereiseen hiiliatomiin kiintyneiden vetyatomien suuri liikkuvaisuus, jotka molemmat seikat tekevät addition ja atomien koko uudelleen järjestymisen mahdolliseksi. — Este-

reissähän myös on aina karbonyliryhmä, karbonylin viereisiä vetyatomeita j. n. e. Kun kerran kaikki aldehydien ja ketonien väliset kondensatiot voidaan selittää väliaikaisen aldolimuodostuksen kautta, siis vain mitä luonnollisimpain ja yleisimpäin ilmiöitten, addition ja β-lohkeamisen avulla, onko sitten saman selitystavan sovelluttaminen esterikondensatioon mahdotonta? Sen mukaan tapahtuisi asetetikkaesterin syntyminen seuraavasti:

$$CH_3 \cdot \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}} + \overset{\overset{H}{\vdots}}{C}H_2 \cdot COOC_2H_5 \rightarrow CH_3 \cdot \overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}} \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$
$$\rightarrow CH_3 \cdot \overset{\overset{OH}{|}}{C} : CH \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

minkä ohessa syntyneen hydroksylin vety korvautuisi natriumilla.

Kysymyksen valaisemiseksi tahdon aivan lyhyesti esittää tärkeimmät niistä mielipiteistä, joita reaktion kulusta eri aikoina on esitetty.

Asetetikkaesterin ensimäinen, *Geuther*'in [1] käyttämä valmistustapa oli antaa metallisen natriumin vaikuttaa etikkaesteriin. *Frankland* ja *Duppa,* [2] jotka samoihin aikoihin ja samalla tavalla olivat valmistaneet asetetikkaesteriä, ajattelivat että natriumin vaikutuksesta muodostuu ensin natriumetikkaesteriä $CH_2Na \cdot COOC_2H_5$, joka sitten reagaa toisen etikkaesterimolekylin kanssa:

$$CH_3 \cdot COOC_2H_5 + HCHNa \cdot COOC_2H_5$$
$$\rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Vuonna 1868 valmisti *Geuther* [3] asetetikkaesteriä käyttämällä natriumetylatia kondensoimisaineena. *Vanklyn*'in [4] samanaikaisista kokeista kävi selville, että alkoholista ja vedestä aivan vapaa etikkaesteri reagaa natriumin kanssa vasta korkeassa

[1] Jahresb. ü. d. Fortschr. d. Chemie *1863,* 323; *1865,* 302.
[2] Ann. d. Chem. *135,* 217 (1865); *138,* 204, 328 (1866).
[3] Ylläm. Jahresb. *1868,* 511.
[4] Sama aikak.kirja *1864,* 461; *1868,* 509.

lämpötilassa. *J. Wislicenus*[1] selvitti suuresti asetetikkaesterin ja siitä valmistettavien alkylasetetikkaesterin syntymistä ja niiden hajaantumista takaisin etikkaesteriksi ja sen homologeiksi. *v. Baeyer*[2] ajatteli kyllä reaktion kulkua siltä kannalta, että natriumetylati ensin liittyisi esterin karbetoksyliryhmään. Kuitenkin katsoi hän tämän otaksuman olevan ristiriidassa koettelemainsa tosiasiain kanssa, asettuen hänkin *Frankland*'in ja *Duppan* kannalle.

1887 esitti *Claisen*[3] jo yllämainitun teorian. Ne syyt, joiden *Claisen* katsoi tukevan tätä selitystä, ja joista useimmat vieläkin esitetään sen todistamiseksi, olivat seuraavat:

1. Ensiksikin se, että asetetikkaesteri (oikeammin sen natriumiyhdistys) syntyy jo etikkaesteriä natriumetylatin kanssa kuumennettaessa.

2. Edellistä enemmän se seikka, että tavallinen aldehydikondensatio *Kekulé*'n ja *Baeyer*'in tutkimusten ja teoriain mukaan tapahtuu niin, että ensin muodostuu additivinen ortoyhdistys, esim. asetaldehydistä kondensoitumista edistävän suolahapon kanssa klorhydrini

$$CH_3 \cdot CH(OH)Cl,$$

joka sitten reagaa toisen aldehydimolekylin kanssa klorivedyn, veden (tai molempien) poistuessa ja aldolin, monoklorbutyraldehydin tai krotonaldehydin vastaavasti syntyessä. Samantapainen väliaikainen additiotulos voisi nyt välittää kahden etikkaesterimolekylin liittymisen asetetikkaesteriksi. „Molempia tapahtumia voitaisiin silloin tarkastella yhteiseltä näkökannalta ja johtaa ne molemmat samasta syystä; negativisilla ryhmillä ylikuormitetun hiiliatomin pyrkimyksestä vaihtaa yksi tai useampia näistä ryhmistä jonkun läheisen molekylin hiiliaffiniteteihin ja siten muodostaa kestävä yhdistys, asianomainen kondensatiotulos."

3. Bentsoehapon etylesteristä syntyy natriumetylatin kanssa todella tuollainen additiotulos, $C_6H_5 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2$, joka sitten alkoholivapaana reagaa etikkaesterin kanssa vesi-

[1] Ann. d. Chem. *186*, 161 (1877).
[2] Ber. d. d. Chem. Ges. *18*, 3454 (1885).
[3] *Claisen* ja *Lowmann*, Ber. d. d. Chem. Ges. *20*, 651 (1887).

hauteella kuumennettaessa niin, että bentsoyletikkaesterin natriumiyhdistys

$$C_6H_5 \cdot C(ONa) = CH \cdot COOC_2H_5$$

muodostuu (saalis 26 %). — Voitaisiin kuvitella, sanoo Claisen, että ensin muodostuu myöskin etikkaesterin ja natriumetylatin (jota aluksi pienissä määrissä voi muodostua vaikkapa etikkaesterin hajaantuessa) välinen additiotulos, joka sitten: „durch Wechselwirkung mit einem zweiten Molekül Essigäther unter Abspaltung zweier Moleküle Alkohol in Natracetessigäther übergeht".

4. Vähän myöhemmin[1] katsoo *Claisen* teoriansa varmistuneen sen johdosta, että monet syntesit, esim. oksaletikkaesterin muodostaminen, käyvät päinsä, ei vain alkoholivapaan natriumetylatin avulla, vaan myös runsaan alkoholimäärän läsnäollessa. — Samoihin aikoihin on Claisen natriumetylatin avulla kondensoinut estereitä ketonien kanssa, 1,3-diketoneja muodostaen.

5. Vain ne esterit ja ketonit, joissa karboksylin vieressä on ryhmä CH_2, ovat osoittautuneet voivan kondensoitua toiseen esterimolekyliin.[2] Isovoihappoesteri $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot COOC_2H_5$ esim. ei voi kondensoitua minkään karbetoksyliryhmän kanssa, normalinen voihappoesteri $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ kyllä.

6. 1894 esittää *Claisen*[3] uutena todistuksena käsitystavalleen sen, että muurahaishappoesteri kondensoituu natriumin tai natriumetylatin vaikutuksesta sellaisten ketonien kanssa, joissa karbonylin vieressä on ryhmä CH_2, formylyhdistyksiksi. Koska täten saaduissa natriumiyhdistyksissä natriumi on sitoutunut O:hon, voi syntymisreaktio, esim. asetofenonia käytettäessä, olla vain:

$$HC(ONa)(OC_2H_5)_2 + H_2CH \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$\rightarrow HC(ONa) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2\,C_2H_5OH.$$

Tämän jälkeen on *Claisen*'in mielestä selvää, miksi muurahaishappoesteri ei voi vaikuttaa karbonylin viereiseen CH-ryhmään. Siinähän on vain yksi vetyatomi, joten teorian vaatima kahden alkoholimolekylin poistuminen ei ole mahdollinen.

[1] Ber. d. d. Chem. Ges. *20*, 2178 (1887).
[2] *Claisen*, Ber. d. d. Chem. Ges. *21*, 1156 (1888); *22*, 533 (1889).
[3] Ann. d. Chem. *281*, 306 (1894).

7. Ortomuurahaishappoesteristä $HC(OC_2H_5)_3$ ja 1,3-diketoyhdistyksistä syntyy etikkahappoanhydridin kera kuumennettaessa seuraavanlainen etoksymetyleniyhdistys, kahden alkoholimolekylin poistuessa:

$$HC(OC_2H_5)_3 + H_2C(CO \cdot R)_2 = HC(OC_2H_5) : C(CO \cdot R)_2 + 2\,C_2H_5OH.$$

Yleensä katsoo *Claisen*[1] 1897, ottamalla huomioon rikkaan ja keskenään yhtäpitävän todistusaineiston, voitavan sanoa, ettei enään ole kysymys paljaasta otaksumasta, vaan melkein varmasti todistetusta kemiallisesta tapahtumasta.

Amerikalainen teoretikko *Nef*[2] on asetetikkaesterin syntymisreaktiosta sitä mieltä, että etikkaeterin kondensoituminen natrasetetikkaesteriksi tapahtuu analogisesti aldolimuodostuksen kanssa, joka taas hänen mukaansa kuuluu etylenikondensoitumis-kategoriaan. Ensiksi syntynyt, Claisen'in teorian mukainen ortoyhdistys $CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2$ menettää alkoholia, jolloin syntyy etyleniyhdistys

$$\begin{array}{l} CH_2 - C(ONa)(OC_2H_5). \\ \;\;| \qquad\;\; | \end{array}$$

Tämä liittää heti „syntyvässä" tilassa itseensä etylenisiteeseen muuttumatonta etikkaesteriä $H-CH_2 \cdot COOC_2H_5$, asetonia $H-CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ j. n. e., minkä jälkeen esim. natrasetetikkaesterin syntyessä, yksi alkoholimolekyli alkuperäisestä yhdistyksestä lohkeaa:

$$\begin{aligned} &CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ &\rightarrow CH_3 \cdot C(ONa) : CH_2 \cdot COOC_2H_5. \end{aligned}$$

Bentsoyletikkaesterin syntymisen on *Nef*[3] kuitenkin pakoitettu selittämään varsinaisena karbonylikondensoitumisena, koska bentsoehappoesteristä ei voi muodostaa ylläkuva-

[1] Ann. d. Chem. *297*, 98 (1897).
[2] Ann. d. Chem. *298*, 221, 318 (1897).
[3] Mainittu paikka s. 222. Natriumetylatin vaikutustavasta kondensatiokeinona ks. mainittu paikka s. 261.

tunlaista etylenijohdannaista. Reaktion kulku kävisi siis aluksi tavallisen aldolistumisen kautta:

$$\begin{aligned} &C_6H_5 \cdot C(=O)(OC_2H_5) + H-CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ &\rightarrow C_6H_5 \cdot C(OH)(OC_2H_5)CH_2 \cdot COOC_2H_5. \end{aligned}$$

W. Dieckmann[1] on tuonut hyvän lisän esterikondensation ymmärtämiseen tutkimalla alkyloitujen β-ketokarbonihappoesterien hajaantumista natriumetylatin vaikutuksesta; ilmiö, jota jo *Geuther* oppilaineen[2] sekä *J. Wislicenus*[3] olivat aikaisemmin tutkineet. *Dieckmann*'in tutkimuksen alaisia ovat etupäässä sykliset yhdistykset. Hajaantumisen yleinen kaava on

$$\begin{aligned} &R \cdot CO\ CR_1R_2\ COOR + C_2H_5OH \\ &\rightarrow R \cdot COOC_2H_5 + HCR_1R_2 \cdot COOR^4 \end{aligned}$$

Hajaantuminen tapahtuu sitä vaikeammin, mitä voimakkaampi on β-ketoesterin happamuus. Alkyliryhmä (jotenkin helposti hajaantuvassa) metylasetetikkaesterissä vähentää sen happamuutta; dialkylasetetikkaesteri hajaantuu täydellisesti jo lämmitettäessä sen alkoholista liuosta natriumetylatin kanssa. Siihen vaikuttaa natriumetylati katalytisesti lohkaisevasti. Sykliset β-ketohappoesterit hajaantuvat paljon vaikeammin kuin vastaavat asykliset yhdistykset; rengassulkeuma korottaa esterin happamuutta. Hajaantuminen on esterikondensation palautumista;[5] kysymyksessä on yleensä käänteinen reaktio. — *Dieckmann* esittää natrasetetikkaesterin muodostumisen Claisenin tapaan, sillä erotuksella, että hän jakaa sen kahteen eri vaiheeseen, jotka kumpikin voivat palautua. Ensimäinen vaihe on:

$$\begin{aligned} &CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2 + HCH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ &\rightleftarrows CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)CH_2 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH, \end{aligned}$$

toinen: alkoholin poistuminen edellä saadusta tuloksesta, palautuessa taas alkoholin liittyminen asetetikkaesteriin.

[1] Ber. d. d. Chem. Ges. *33*, 2670 (1900); Ann. d. Chem. *317*, 27 (1901).
[2] *Israel*, Ann. d. Chem. *231*, 216 (1885); *Isbert*, sama aikak.kirja *234*, 161 (1886).
[3] Ks. edellä mainittua paikkaa.
[4] R = alkyli, R_1 ja R_2 = alkyli tai vetyatomi.
[5] Vrt. *Nef*, mainittu paikka s. 226.

Se tosiasia, että rakennetta $HCR_2 \cdot CO$ — olevien esterien ja ketonien kondensoituminen ei tapahdu, saa selityksensä dialkyloitujen asetetikkaesterien ja näiden analogien erittäin helpossa lohkeavaisuudessa: jo kondensation ensimäinen vaihe palautuu helposti. Natriumiyhdistystähän ei tässä tapauksessa voi edes muodostua. Jos natriumiyhdistys vain voisi muodostua, kuten esim. malonihappoesterin homologien vaikuttaessa ryhmään $HCR_2 \cdot CO$ —, pitäisi kondensoitumisen olla mahdollisen. Tällaisena, jo toteutettuna tapauksena esittää *Dieckmann* erään *Perkin Jr.*, *Thorpe* ja *Walker*'in [1] syntetisoiman bisyklisen yhdistyksen syntymisen. [2]

Michael [3] tarkastelee natrasetetikkaesterin rakennetta ja syntymistä entropian kannalta. Natrasetetikkaesterin muodostuminen on seuraus natriumin neutraloitumispyrkimyksestä, mikä johtaa sellaisen rakenteen luomiseen, jonka kautta entropian maksimi saavutetaan.

Claisen'in teoriaa vastaan tekee *Michael* seuraavat huomautukset. Se, ettei kondensatio tapahdu natriumin vaikuttaessa kuivaan, alkoholittomaan etikkaesteriin, ei johdu siitä, että alkoholia natriumetylatin syntymiseksi tarvittaisiin, vaan koska yleensä tuskin on olemassa kahta aivan puhdasta ainetta, jotka helposti vaikuttaisivat toisiinsa. — Itse natriumetylati vaikuttaa (kuivanakin) paljon huonommin kondensoitumisaineena kuin natriumi, vaikka *Claisen*'in selityksen mukaan pitäisi olla päinvastoin. — Etoksymetylenijohdannaisten muodostuminen ortomuurahaishappoesteristä ja 1,3-diketoyhdistyksistä ei voi tukea *Claisen*'in hypotesia. Tämä reaktiohan tapahtuu jotenkin korkeassa lämpötilassa, alkoholia ahnaasti vetävän etikkahappoanhydridin läsnäollessa ja 1,3-diketonien metylenivetyatomien, jotka ovat etikkaesterin metylivetyatomeita paljon reaktiokykyisempiä, ollessa kysymyksessä. — *Claisen*'in esittämäin kon-

[1] Journ. Chem. Soc. *79*, 729 (1901).

[2] Tämän kondensation on allekirjoittanut kuitenkin huomannut tapahtuvan toisella tavalla, niin että alkuperäisen molekylin toisiintuessa muodostuva $H_2CR \cdot CO$ — ryhmä kondensoituu karbetoksylin kanssa. (Piakkoin ilmestyvä tutkimus.)

[3] Ber. d. d. Chem. Ges. *33*, 3731 (1900). Vrt. aikais. Journ. f. prakt. Chem. [2] *37*, 483 (1888), jolloin *Michael* on esittänyt asetetikkaesterin muodostumisen aldolimuodostuman kautta.

densation syiden nojalla ei ole selitettävissä, miksi ei kondensatio voi tapahtua yhden alkoholimolekylin poistuessa, siinä tapauksessa että esim. isovoihappoesterin kondensoituminen jonkun karbetoksyliryhmän kanssa olisi kysymyksessä. Isovoihappoesterin suhtautumista ei yleensä voi käyttää *Claisen*'in enempää kuin minkään muunkaan selitystavan puolustukseksi. Natrasetetikkaesteriä vastaavaa johdannaistahan ei kondensation kautta voisi syntyä. Alkuvaiheessa syntyneessä yhdistyksessä olisi natriumi vain heikosti neutraloitunut, koska toista alkoholimolekyliä ei voisi poistua.

Michael'in 1900 esittämä käsitys kondensoitumisen mekanismista perustuu *Frankland* ja *Duppan* otaksuman natriumetikkaesterin väliaikaiseen muodostumiseen ja sen liittymiseen karbonylin kaksoissiteeseen:

$$CH_3 \cdot C(=O)(OC_2H_5) + NaCH_2 \cdot COOC_2H_5 \rightarrow$$
$$CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \rightarrow$$
$$CH_3 \cdot C(ONa) : CH_2 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Yhdistysten, joissa natriumi on sitoutunut hiiliatomiin, kuten esim. natriumasetylenin, huomauttaa *Michael* helposti liittyvän mainitulla tavalla karbonyliin. Siksi ei ole syytä ajatella kondensoitumisen tapahtuvan „merotropisen" natriumetikkaesterin $CH_2 : C(ONa)(OC_2H_5)$ kautta, vaikka siihenkin tietysti voisi etikkaesterin liittyminen tapahtua. — *Michael* kuvaa eräitä valmistamiansa natriumyhdistyksiä, joissa natriumi on korvannut karbetoksylin viereisen vetyatomin, vaikka kysymyksessä ei olekaan β-ketokarbonihappoesteri. α-vetyatomeja negativistävä vaikutus johtuu kauvempaa molekylistä.

Edelläolevat kondensoitumiskaavat koskevat natrasetetikkaesterin syntymistä natriumin vaikutuksesta etikkaesteriin. Natriumin vaikutuksen pitää *Michael* olevan itse metallille ominaisen. Kuivan natriumetylatin vaikutustavasta ei *Michael* katso vielä voitavan mitään varmaa sanoa. Suuren alkoholimäärän läsnä ollessa ei voitane otaksua labilin natriumetikkaesterin syntymistä. Tässä tapauksessa voitaisiin ajatella C-polymerisatiota, „die der Aldolbildung zur Seite stehen würde". „Vaikka tämän tapahtuman kulku puolestaan ei olekaan vielä selvitetty, on toki sen verran varmaa, ettei klorivedyn väli-

aikaista liittymistä (vert. s. 148) voi ajatella. Paitsi kokeellisia syitä peittäisi tämä otaksuma tuollaisten polymerisoitumisten todellisen syyn, s. o. tyydyttämättömän karbonylin suuren, potentialisen, kemiallisen energian. Mineralihapot vain korottavat karbonylin additiokykyä; alkaliset reagensit taas aikaansaavat aldolisoitumisen tällöin muodostuvien happamien tulosten syntymisen ja neutraloitumisen kautta. C-polymerisation helppous ei kuitenkaan riipu yksinomaan karbonylin kasvavasta negativisuudesta, jonka kautta sen additiokyky ja syntyneiden tulosten happamuus kasvaa, vaan myös sen vetyatomin reaktiokyvystä, joka sitoutuu karbonylin happiatomiin. On senvuoksi ymmärrettävissä, että käyttämällä yhdeltä puolen väkevien organisten happojen estereitä, toiselta puolen lisäämällä vedyn kemiallista liikkuvaisuutta, voitaisiin saada aikaan sellainen aldolisoituminen natriumetylatin metallin neutraloitumispyrkimyksen johdosta, joka vähemmän suotuisissa oloissa jäisi tapahtumatta."

1905 puolustaa *Claisen*[1] teoriaansa sitä vastaan tehtyjä hyökkäyksiä vastaan. Itsekin huomauttaa hän siitä epäkohdasta, minkä sokea luottomus hänen teoriaansa on käytännössäkin aiheuttanut: Esterikondensatiot (90 % kaikista 15 edellisen vuoden aikana suoritetuista kondensatioista) toimitetaan yleensä valmista natriumetylatia käyttämällä, vaikka natriumi antaisi paljon paremman tuloksen. Reaktion helppous ja täydellisyys eri natriumimuotoja käytettäessä kasvaa järjestyksessä: natriumetylati alkoholiliuoksessa, absolutinen natriumetylati, metallinen natriumi, natriumamidi.

Teoriansa varsinaisen sisällön tahtoo *Claisen* tällä kerralla supistaa kahteen väitteeseen: 1. Natrasetetikkaesterin muodostumista ei välitä natriumi itse, vaan siitä ensin muodostunut natriumetylati. 2. Välituloksena ei ole ajateltava etikkaesterin C-natriumi-, vaan O-natriumijohdannaista. Nämä väitteet katsoo hän todistetuiksi. Itse välituloksen luonne ja sen osuus reaktioon on paljon epätietoisempi. Kuitenkin kummastelee *Claisen*, että juuri tämä epävarmin osa on saavuttanut laajimman leviämisen ja hyväksymisen! — Välituloksena voidaan ajatella vain 1. $CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2$ tai siitä alkoholin pois-

[1] Ber. d. d. Chem. Ges. *38*, 709 (1905).

tuessa syntynyt 2. $CH_2:C(ONa)\cdot OC_2H_5$.[1] Asetetikkaesterin synty edellisestä välituloksesta on jo ennen (ks. s. 146 ja 148) esitetty; jälkimäisestä välituloksesta syntyisi se addition

$$CH_3\,C(=O)\,(OC_2H_5) + CH_2:C(ONa)\,(OC_2H_5) \rightarrow \begin{array}{c} CH_3\cdot C(ONa)\,(OC_2H_5) \\ | \\ CH_2:C\cdot O(OC_2H_5) \end{array}$$

ja sitä seuraavan omituisen toisiintumisen („Umklappung") kautta, jota selitystapaa valaiseviin kaavoihin tässä on tilaisuutta vain viitata[2]. *Claisen*'in mielestä ovat hyljättäviä ne kuvittelut, jotka selittävät vain yksityisiä mutta ei kaikkia esterikondensatioita. Sellainen on *Nef*'in otaksuma, (ka. aik. s. 150) jota *Widman*[3] on kannattanut „eleganttina"; sehän ei enään sovi bentsoe- ja oksalihappoestereiden kondensoitumiseen etikkaesterin kanssa. Sama virhe koskee *Michael*'in selitystapoja. Kun käytetään natriumia välikeinona, toimii välituloksena hänen mielestään etikkaesterin C-natriumi johdannainen, kun taas natriumietylatia, O-johdannainen.

Heti viimeksimainitun *Claisen*'in kirjoituksen jälkeen tarttuu *Michael*[4] vielä asiaan. Pääasiassa samoilla perusteilla kuin ennen, mutta vielä yksityiskohtaisemmin osoittaa hän *Claisen*'in teorian paikkansapitämättömyyden, vaikkapa se supistettaisiin noihin kahteen viimeksi mainittuun lauseeseenkin. Jo liitännäisyhdistys $CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2$ on teoretisesti epätodennäköinen, koska sellaisenaankin heikon etikkahapon asiditeti on alkyloitumisen kautta neutralisoitunut, ja samalla myös sekä hydroksyli- että myöskin karbonylihapen vapaa energia on jotenkin neutralisoitu. Liittymisreaktio olisi endoterminen ja siksi mahdoton; metalli olisi tuloksessa vähemmän neutralisoitu kuin etylatissa. — Liitännöisyhdistyksen muuttuminen alkoholin lohjetessa yhdistykseksi $CH_2 = C(ONa)(OC_2H_5$ sotii niitä suhteita vastaan jotka vallitsevat rakenteen ja lohkeami-

[1] Lyhyt viittaus tähän mahdollisuuteen jo Ber. d. d. Chem. Ges. *36*, 3678 (1903).

[2] Ber. d. d. Chem. Ges. *38*, 714 (1903).

[3] Ber. d. d. Chem. Ges. *35*, 1157 (1902).

[4] Mainittu aikakauskirja *38*, 1922 (1905).

sen helppouden välillä. — Vain rasvahappojen β-alkoksyderivatit voivat lohjeta tuohon tapaan, ei ortoesterit. *Claisen*'in „Umklappungstheorie" ei asiaa pelasta; tuo „Umklappung" ei edes kaikissa analogisissa tapauksissa, joihin *Claisen* vetoaa, käykään tuolla tavalla. Omain mielipiteittensä ja varsinkin yhdistyksen $CH_2 = C(ONa)(OC_2H_5)$[1] oikeutetun otaksumisen tueksi vetoaa *Michael* uudelleen niihin tapauksiin[2], missä natriumi voi sijoittautua vedyn paikalle yhdistyksissä — $CHH \cdot COOC_2H_5$ ($\rightarrow -CH = C(ONa)(OC_2H_5)$. „Positivisesta, potentialisesta energiasta rikkaalla natriumilla on kylliksi affinitetia etikkaesterin karbonylin tyydyttämättömään happiatomiin, tunkeaksensa pois yhden metylin vetyatomeista ja muodostaakseen yhdistyksen $H_2C = C(ONa)(OC_2H_5)$. Natretikkaesterin metallilla on vielä vähäisen neutraloitumisensa takia runsaasti vapaata energiaa; tästä syystä tarttuu natretikkaesteri etikkahapon karbonyliin. Etikkaesterin vapaan, negativisen energian, siis pääasiassa karbonylin, täytyy vaikuttaa vetävästi natretikkaesterin vapaaseen, positiviseen energiaan. *Claisen*'in teorian mukaisen ortoderivatin syntyminen on vastoin kemian peruslakia[3]. Neutralisatiolain mukaan täytyy additiossa muodostua happamampi emäyhdistys, ja tämä reaktio voi tapahtua seuraavasti:[4]

$$H_2C : C(ONa)(OC_2H_5) + H_3C \cdot C(=O)(OC_2H_5)$$
$$= H_3C \cdot C(ONa)(OC_2H_5)(CH_2 \cdot COOC_2H_5).^{5}$$

Syntesin viimeinen vaihe, alkoholin poistuminen, johtuu samaan hiiliatomiin liittyneiden natriumin ja etylin aiheuttamasta „ylineutraloitumisesta"; tapahtuma on luonteeltaan yhteinen kaikille tällaisille β-johdannaisille. Syntynyt $\alpha\beta$-tyydyttämätön yhdistys on paljon täydellisemmin neutraloitu. Kaikki ne tapahtumat, mitkä natrasetetikkaesteri-syntesissä tulevat kysy-

[1] *Michael* on tällävälin luopunut C-natriumiyhdistyksen väliaikaisestakin otaksumasta.

[2] *Michael*, Ber. d. d. chem. Ges. *33*, 3732 (1900); vrt. s. 153.

[3] *Sama*, Journ, f. prakt. Chemie [2] *68*, 519 (1903).

[4] Vrt. *Michael*, Be . d. d. chem. Ges. *38*, 24 (1905): kuvatunlaisen natriumiyhdistyksen liittyminen analogisella tavalla fenylisosyanatiin, välittömän hiili-hiilisiteen syntyessä.

[5] Aivan alkuperäinen liittymistulos $H_3C(OH)(OC_2H_5 \cdot CH = C(ONa)(OC_2H_5)$ siis reaktiossa toisiintuu *Michael*'in esitämäksi.

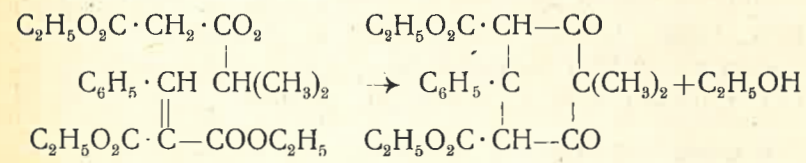
mykseen, kulkevat samaa päämäärää kohti, metallisen natriumin kokonaisenergian muuttamiseksi mahdollisimman suuressa määrässä lämmöksi ja happeen sidotuksi energiaksi.

Mitä tulee alkoholisen etylatin aikaansaamiin moniin C-kondensatioihin, joissa *Michael* on olettanut tapahtuvan aldolimuodostuksen rinnalle asetettavan C-polymerisation, riippuu aldoloitumisen helppous ensinkin tosiasiallisesti karbonyliryhmän vapaaenergia-pitoisuudesta ja karbonylihappeen sitoutuvan vetyatomin affinitetin höltymisestä (negativisten radikalien vaikutuksesta).

Michael'in mielestä on alkoholisella natriumetylatilla kylliksi vapaata energiaa saadakseen aikaan aldoloitumisen väkevän oksalihapon esterin ja etikkahappoesterin välillä, ilman että natriumetikkaesteriäkään välituloksena muodostuisi. Vasta kun aldoloituminen on tapahtunut ja yhdistys $H_5C_2OOC \cdot C(OH)(OC_2H_5)CH_2 \cdot COOC_2H_5$ on muodostunut, astuu natriumi siihen hydroksylin vedyn paikalle, minkä jälkeen alkoholin lohkeaminen ja lopullisen natriumoksaletikkaesterin muodostuminen tapahtuu.

Tämän selityksen ja natriumetikkaesterin väliaikaisen otaksuman välillä (met. natriumia käytettäessä) ei ole *Michael*'in mielestä periaatteellista eroa. „Voitaisiin, kuten *Michael*[1] jo 1888 on tehnyt, otaksua että natriumikin, kuten alkoholinen etylati, ensin saa aikaan C-polymerisoitumisen (aldoloitumisen) mutta tämä otaksuma ei anna tyydyttävää selitystä kaikille tällä alalla tunnetuille tosiasioille".

Ei *Claisen* eikä *Michael* ole enään tämän jälkeen puuttuneet asiaan. *Dieckmann*[2] sitävastoin on 1908 suorittanut seuraavan esterikondensation (natriumin avulla eteri- tai alkoholiliuoksessa):



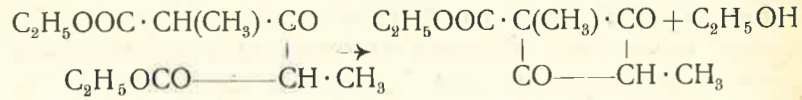
[1] Vrt. s. 152.

[1] *Dieckmann* ja *Kron* 1 Ber. d. d. chem. ges. *41*, 1260 (1908).

todistaen siten *Claisen*'in teorian vääräksi ainakin siinä muodossa kuin se tavallisesti esitetään. Ryhmän $-CO \cdot CH(CH_3)_2$ soveltuminen esterikondensatioon riippuu, kuten *Dieckmann* huomauttaa siitä, että samalla syntyy suolaamuodostava ryhmä, joka vastustaa natriumetylatin hajottavaa vaikutusta.

Muut, jotka viimeaikoina ovat tutkineet esterikondensatiota, eivät ole tuoneet sanottavampia lisiä edelliseen. *Highley*[1] pitää *Claisen*'in ja *Nef*'in yhdistettyä selitystä oikeana. *Tingle* ja *Gorsline*[2], jotka ovat tutkineet liuotinaineen vaikutusta kondensatioon ja huomanneet eterin ja tertiäristen aminien sitä monissa tapauksissa suuresti kiihdyttävän, pitävät esterikondensoitumista analogisena *Grignard*'in reaktion kanssa. Tosiasiat puhuvat heidän mielestään *Claisen*'in hypotesia vastaan, mutta ovat jotenkin sopusoinnussa *Michael*'in selityksen kanssa. (Yllämainittua jouduttavaa vaikutusta ei tämäkään silti heidän mielestään selitä).

Schroeter[3] on 1907 suorittanut kylmän, väkevän r i k k i h a p o n avulla kondensation:

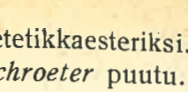


(jota eräissä suhteissa voi verrata sekä tav. esterikondensatioon että *Claisen*'in siv. 149 mainittuun etoksymetyleniyhdistyksen muodostumiseen). Koska asetetikkaesteriä syntyy yksinkertaisimmasta dimerisestä ketenistä $(CH_2 \cdot CO)_2$ alkoholin ja natriumetylatin vaikutuksesta, pitää *Schroeter*[4] luultavana, että tavallisessa asetetikkaesterin muodostuksessa tapahtuu jotakin samanlaista: etikkaesteri muodostaa natriumin kanssa ketenoidista rakennetta olevan natriumiyhdistyksen $CH_2:C(ONa)(OC_2H_5)$, joka liittää itseensä toisen, ehkä jo samanaikaisesti ketenisoituvan etikkaesterimolekylin. Täten saatu additiotulos $CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)C_2 \cdot COOC_2H_5$ muuttuu sitten alkoholia

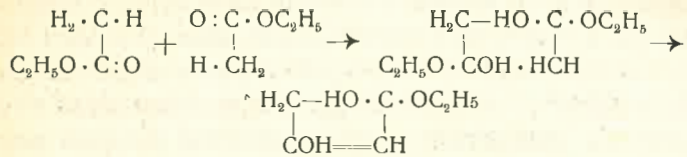
[1] Ch. Zbl. *78*, I, 1532(1907).
[2] Ylläm. aikak.kirja. *78*, II, 30 (1907); *79*, II, 873 (1908); *80*, 641 (1909)
[3] Ber. d. d. chem. Ges. *40*, 1604 (1907).
[4] Mainittu aikak. kirja *49*, 2706 (1916).

menettäen natrasetetikkaesteriksi. — Muihin esterikondensatiotapauksiin ei *Schroeter* puutu.

Bülow ja *Engler*[1] antavat asetetikkaesterille „alifatis-syklisen" kaavan



„Sen syntymiseen on siis yksi vetyatomi k u m m a s t a k i n reaktioon osaaottavasta etikkaesterimolekylistä aivan samassa määrässä osallisia":



Tässä, kuten muissakin käsittelemissään tapauksissa näkevät *Bülow* ja *Engler* siis esterikondensation ensimäisenä vaiheena aldolimuodostuksen, vieläpä kaksinkertaisen. Heidän tutkimuksistaan, jotka johtavat „alifatis-syklisen" kaavan asettamiseen monille muillekin yhdistyksille, etenkin juuri 1·3 dikatoyhdistyksille ja β-ketobarbonihappojohdannaisille, voi odottaa mielenkiintoisia, molekylien rakennetta ja muodostumista selvittäviä tuloksia.

Jo edellä olevasta lyhyestä selonteosta käy ilmi, että käsitys asetetikkaesterin syntymistavasta on paljon muuttunut sen jälkeen, kuin *Claisen* 1887 esitti teoriansa. *Claisen* itse on peräytynyt useissa tärkeissä kohdissa. Hänen viimeksi esittämistään vaihtoehdoista esterikondensation ensimäisen vaiheen selittämiseksi, ei voi myöntää todennäköisyyttä. Edellinen (alkuperäinen selitys) perustuu substitutioon sellaisenaan, ilman mitään väliasteita tai lisäselityksiä, jollei asetuttaisi sille kannalle että ryhmät $-OC_2H_5$ voivat dissosioitua ja sellaisenaan vaihtua ryhmään $= CH_2 \cdot COOC_2H_5$, josta yksi vetyatomi samoin on dissosioitunut. Jälkimäinen vaihtoehto omituisine liit-

[1] Ber. d. d. chem. Ges. *51*, 1246 (1918).

tymisineen ja toisiintumisineen on vaikeasti ymmärrettävissä. Sitävastoin on varsinkin *Michael*'in (ja osaksi myös *Nef*'in) mielipiteille ja todistuskappaleille tunnustettava suurempi johdonmukaisuus ja kyky tunkeutua asian ytimeen; katson asiaa kemiallisen energetikan kannalta.

Michael johtuu lopulta tosiasiain pakosta (samoinkuin aluksikin ehkä vaistomaisesti) asettamaan esterikondensoitumisen yhä lähempään yhteyteen aldolimuodostuksen kanssa. Natriumetikkaesterin $CH_2{=}C(ONa)(OC_2H_5)$ ja sen analogien otaksuttu muodostaminen, joka sekin vain kiihdyttäisi vetyatomien liikkuvaisuutta ja koko ryhmän liittymistä karbonyliin siis aldolistumista, jää jotenkin merkityksettömäksi niiden lukuisten tapauksien rinnalla, missä tälläinen väliaikainen yhdistys ei voi tulla kysymykseen. Jos yleensä pyritään muodostamaan esterikondensatiolle yhtenäinen selitys, ja pidetään mielessä ne eri tapaukset, joissa se tulee kysymykseen, niin ei esterikondensation ensimäisenä vaiheena voine tulla kysymykseen muu kun aldolimuodostus. Se tapahtuu samoista syistä kuin aldolimuodostus yleensä ja sitä helpommin mitä negativisempi, siis mitä additiokykyisempi on esterin karbonyli ja mitä liikkuvaisempi asianomainen vetyatomi. Tämä ensimäinen vaihe

$$-C(=O)\,(OC_2H_5) + H-CRR'.CO.$$
$$\rightarrow -C(OH)\,(OC_2H_5)CRR'.CO.\,^{1}$$

voi tapahtua ilman natriumin (etylatin, amidin) välitöntä vaikutusta, mahdollisesti myös sen „influoivan" vaikutuksen alaisena. (Toistaiseksi voidaan pitää mahdollisena, että joissakin tapauksissa, metallista natriumia käytettäessä, natriumi muodostaa esterin tai ketonin kanssa yhdistyksen $HCR{=}C(ONa)R''$ [2], jonka liikkuva vetyatomi sitten liittyy edellisen esterin happiatomiin. *Dieckmann*'in viimeksi mainitussa esterikondensatiossa täytyisi tämän natriumiyhdistyksen olla muotoa

$$HC(CH_3)\cdot C(ONa){=}C,$$

siis ilman kaksoissidettä H-atomin hiilen vieressä).

[1] R'R'=vetyatomeita tai alkyleitä.
[2] R'' =alkyli tai alkoksyli.

Heti ensimäisen vaiheen, aldolimuodostuksen, tapahduttua, asettuu natriumi, olipa se läsnä missä edellämainitussa muodossa tahansa, juuri muodostuneen hydroksyliryhmän vedyn paikalle, ollen siinä enemmän neutraloituneena, kuin muissa, tällöin mahdollisissa yhdistyksissään. (Jotta tämä reaktio voisi tapahtua, täytyy sekä natriumin että hydroksylin vedyn olla jossakin määrin dissosioituneita. Aivan kuivassa, vedestä ja alkoholista vapaassa esteriseoksessa ei reaktio juuri helpostikaan tapahdu, kuten kokemus osoittaa). Kolmantena vaiheena tapahtuu yhden alkoholimolekylin poistuminen ja siis lopullinen esterikondensatio, jos jommassakummassa α-asemassa alkoksylin suhteen on liikkuva vetyatomi. Jollei tätä mahdollisuutta ole, jää lopullinen esterikondensatio β-ketokarbonihappoesterin tai 1,3-diketoyhdistyksen syntyminen, tapahtumatta [1]. Aldolimuotoakaan ei pääse huomattavammassa määrässä syntymään, koska se päinvastoin (kuten myös sitä vastaava, toisin keinoin saatu ketonikin), juuri natriumetylatin vaikutuksesta helposti hajaantuu alkuperäisiksi yhdistyksiksi. — Mainittujen ehtojen ollessa suotuisat, muuttuu jokainen muoto nopeasti seuraavaksi, natriumin aste asteelta neutraloituessa ja eri muotojen välisen tasapainon yhä häiriytyessä. (Natriumin ja sen yllämainittujen yhdistysten tehtävä esterikondensoitumisessa on verrattavissa rikkihapon tehtävään karbonihappojen esteröimisessä; se pakoittaa aldolimaisen välituloksen muuttumaan, hajaantumaan määrättyyn suuntaan, kemiallisen kinetikan lakien mukaan).

Esterikondensation kuvaaminen aldolimaisten muotojen kautta ei ole mielestäni vain tieteellisesti välttämätöntä, vaan myös pedagogisesti ja systematisesti tärkeätä. Siten saadaan tämäkin tapahtuma asetettua luonnolliselle paikalleen kemiallisten reaktioitten ja juuri kondensoitumisreaktioitten joukossa. Saadaan

[1] Tästä syystä pidän hyvin luultavana, ettei se esterikondensoituminen, jonka alaiseksi *Wallach* (Ann. d. chem. *388*, 49, 1912) on saattanut β-tanacetondikarbonihappoesterin, tapahdu *Wallach*'in kuvaamalla tavalla vaan toisella, tässä tapauksessa mahdollisella. *Wallach*'in kaavojen mukainen natriumiyhdistyskään ei voisi olla niin kestävä kuin hänen saamansa yhdistys todella on. — Tämän teoretisesti tärkeän seikan saanen tilaisuuden ratkaista yhteisymmärryksessä *Wallach*'in kanssa.

näiden reaktioiden yleisiä selitystapoja yhtenäistytettyä ja saadaan esille näiden kondensatioitten perussyy: karbonylin kaksoissiteen väkevästi puoleensa vetävä voima ja karbonylin viereiseen hiiliatomiin liittyneen vetyatomin liikkuvaisuus, sen eräänlainen dissosioitumiskyky.

A. B. CENTRALLABORATORIUM — KESKUSLABORATORIO O. Y:s LABORATORIUM I ÅBO.

Av G. K. BERGMAN.

Då A. B. Centrallaboratorium-Keskuslaboratorio O. Y. hösten 1916 begynte sin verksamhet, skedde detta med för tidsförhållandena begränsade tillgångar. Ehuru man från första stund haft upprättandet av ett eget laboratorium i ögonsikte, måste man dock efter övervägande avstå från tanken på denna plans omedelbara förverkligande, ehuru vissa möjligheter dock togos under omprövning. Sålunda förelåg år 1917 en plan att på grundvalen av ett projekt, som uppgjorts av avlidne professor Gustaf Nyström, delvis bebygga den tomt, adress Tölögatan 16, som av Helsingfors stad upplåtits åt bolaget. Kostnaderna härför, som nämnda år kalkylerades till c:a 260,000 mark utan inredning, ansågos dock överstiga, vad man då för ändamålet kunde disponera. Av samma skäl förföll ett förslag att för den närmaste framtiden upphyra och provisoriskt inreda en lokal i Helsingfors. Hösten 1918 inträdde emellertid en förändring i bolagets finansiella ställning, i det att bolaget genom aktieteckning tillfördes väsentligt större kapital. Samtidigt väcktes förslag om att genom ett fritt, oberoende samarbete med den kemisk-tekniska fakultet vid Åbo Akademi, vars grundande och upprätthållande genom rikliga donationer nu synes tryggat, öka Centrallaboratoriets möjligheter genom den tillgång på litteratur, speciell sakkunskap och framdeles även arbetskraft ett dylikt samarbete komme att erbjuda. Härtill kom, att personer i Åbo, som hyste ett livligt intresse för att ett dylikt samarbete skulle komma till stånd, kunde föreslå laboratoriet en lokal i Åbo, som befanns synnerligen lämplig för dess behov, och då *Åbo Tryckeri och Tidnings*

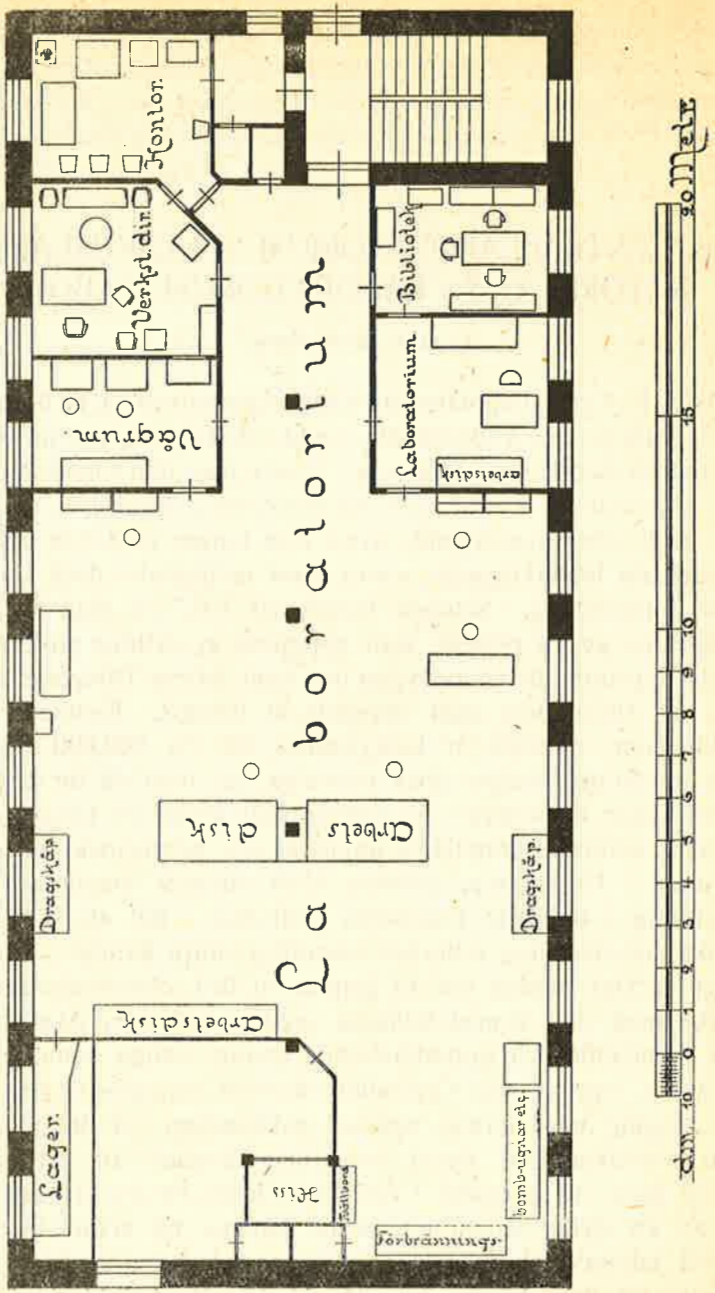


Fig. 1. PLAN ÖVER LABORATORIET.

Fig. 2. ENTRÉEN.

Till höger kontorsrum, verkställande direktörens arbetsrum och vågrum; till vänster bibliotek och laboratorium; i bakgrunden stora arbetssalen.

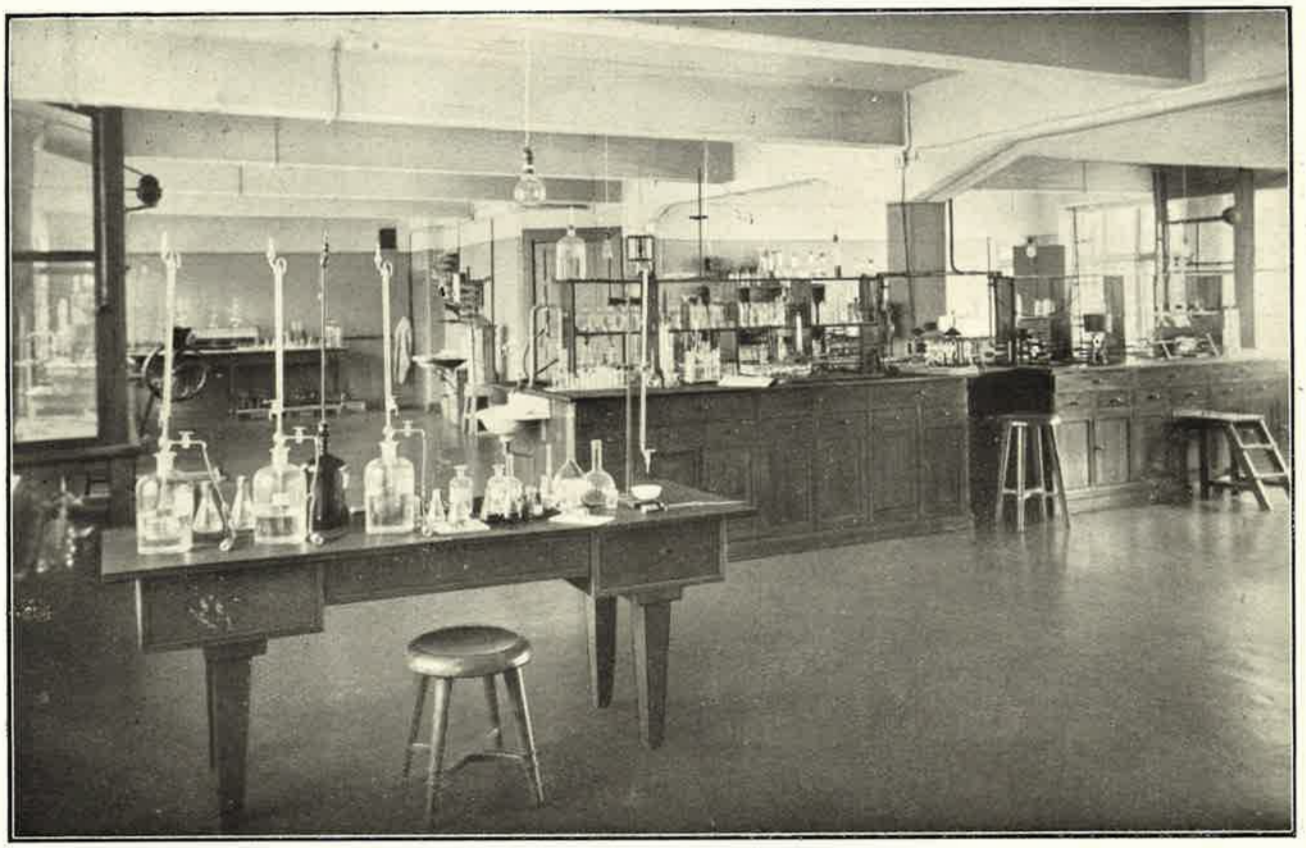


Fig. 3. INTERIÖR FRÅN STORA ARBETSSALEN.

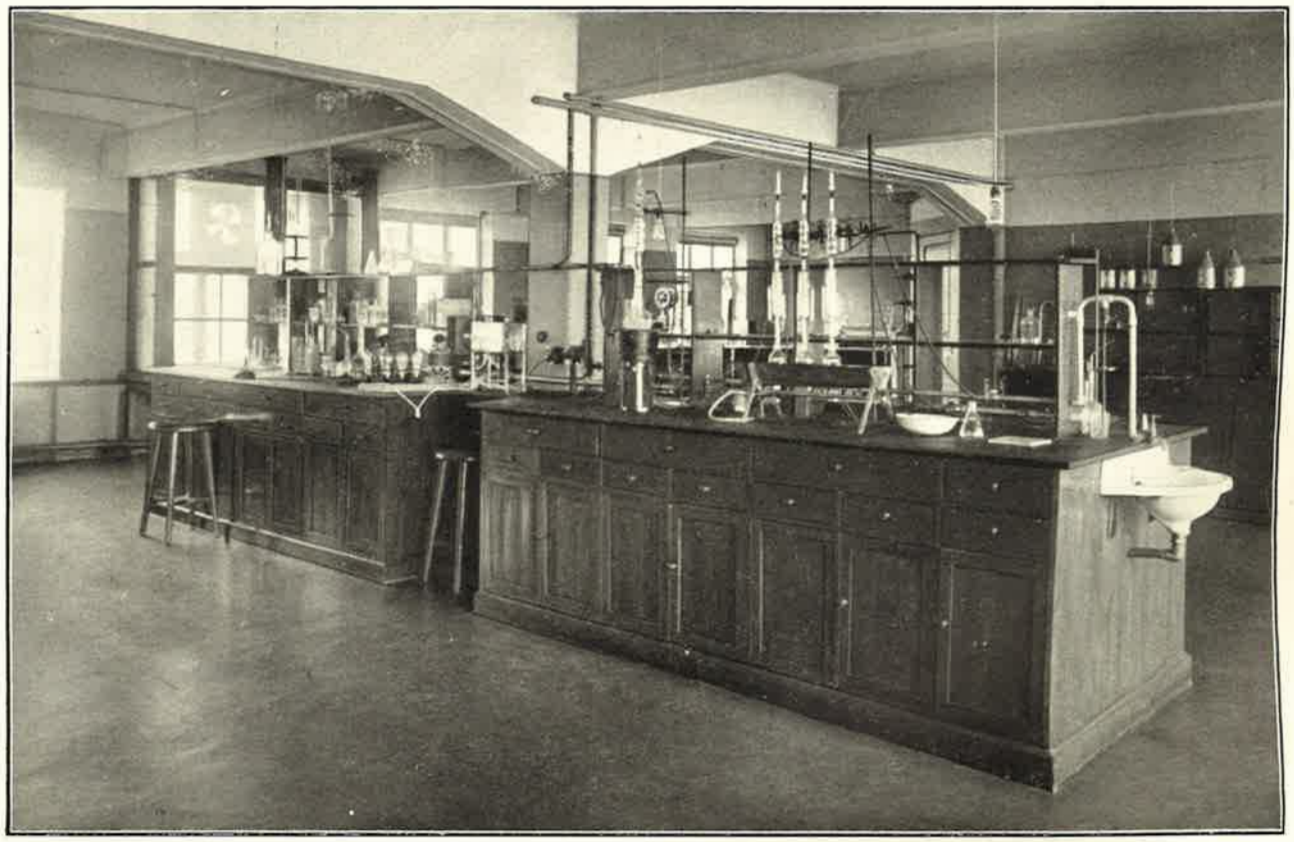


Fig. 4. INTERIÖR FRÅN STORA ARBETSSALEN.

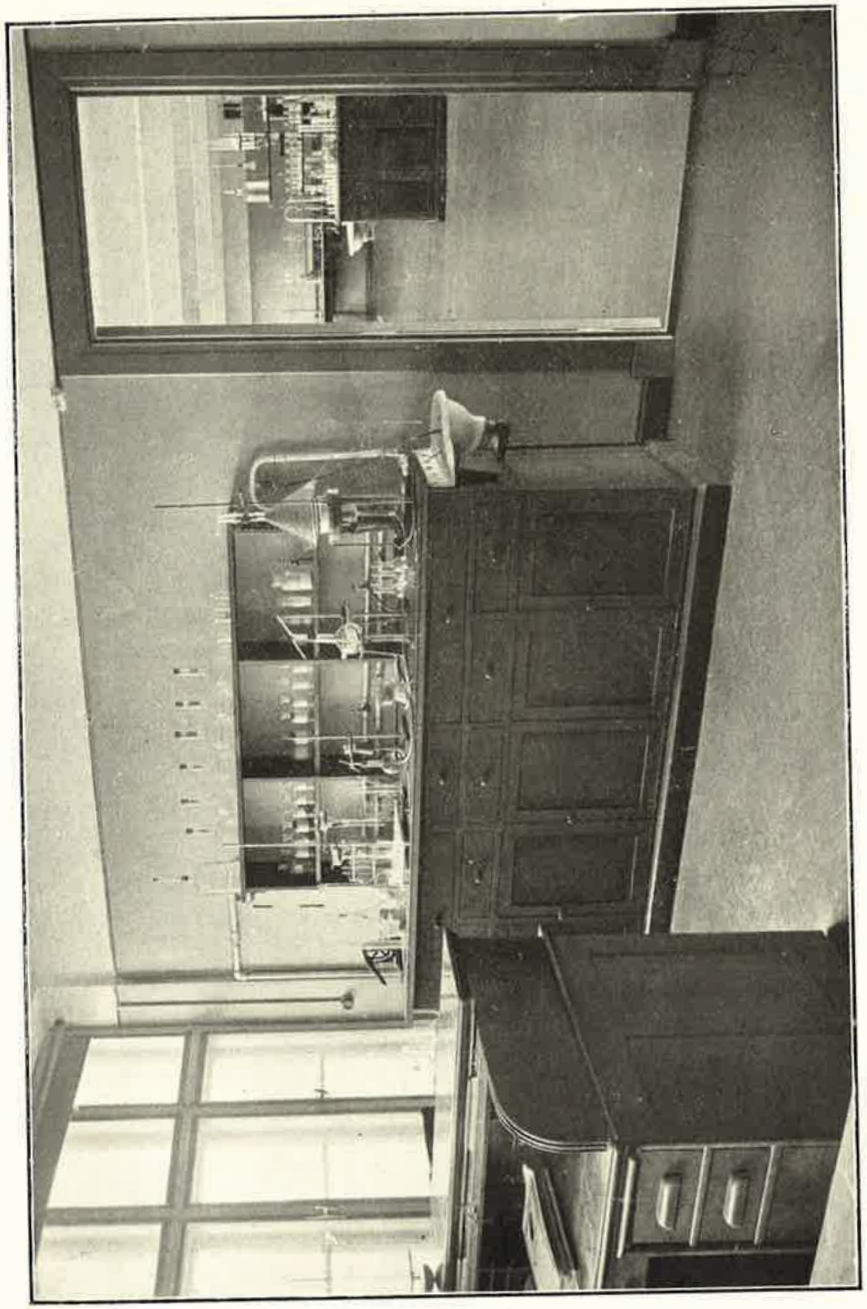


Fig. 5. INTERIÖR FRÅN DET MINDRE LABORATORIET.

Aktiebolag med synnerligt tillmötesgående upplät nämnda lokal på för laboratoriet mycket fördelaktiga villkor, beslöt bolagsstämman den 10 december 1918 att tillsvidare förlägga laboratoriets verksamhet till Åbo. Härmed hade en för Centrallaboratoriet brännande fråga för den närmaste framtiden funnit sin lösning. Kort härefter hade bolaget den glädjen att röna ett bevis på intresse för bolaget på den ort, dit det nu skulle förlägga sin verksamhet, i det att Åbo stad på bolagets anhållan till dess förfogande i och för ett laboratoriebygge ställde obebyggda tomten, adress Arseniigatan 11.

Då det måhända kunde intressera fackkretsar att erfara något om detta laboratoriets nya hem, tillåta vi oss att i största korthet presentera detsamma. Laboratoriet är inrymt i tredje våningen i ett stenhus i ovannämnda bolags gård, adress Eskilsgatan 3 och Slottsgatan 23, och disponerar där över en golvyta av c:a 350 m² areal. Härav utgöras c:a 200 m² av en stor arbetssal och återstoden upptages av fem mindre rum och ett förrådsrum. Av de mindre rummen är tillsvidare endast ett inrett till laboratorium, de övriga hava disponerats på följande sätt (se figur 1, plan över laboratoriet): Till höger om entréen (fig. 2) ligga kontorsrum, verkställande direktörens arbets- och mottagningsrum samt vågrum, till vänster biblioteket och ett mindre laboratorierum. Den korridor, som förbinder rummen, för direkt till den stora arbetssalen (fig. 2, 3 och 4), som med sina betydande dimensioner, sina tolv breda fönster och vackra färger, gör ett både imponerande och glatt intryck. I salen äro tillsvidare uppställda tvänne par fristående arbetsdiskar, en väggfast disk, tvänne dragskåp, speciella bord för förbränningsugnar o. dyl., titrerbord, skåp för apparater och kemikalier. I salens bakgrund har såsom av planen framgår skapats ett förrådsrum. I den del av salens bortre ända, som förblivit i oförändrat skick, hava arbetsplatser för betjäningen inrättats och försetts med tvättbord, varmvattenapparat, torkhyllor m. m. Dragskåpen äro uppbyggda kring var sitt fönster; ventilationen åstadkommes genom elektriskt drivna fläktar.

Det mindre laboratorierummet (fig. 5) har inretts med en väggfast enkel disk och ett arbetsbord. Vågrummet, i vilket

bland annat tre analytiska vågar äro uppställda, har försetts med väggfasta bord. Kontorsrummet, verkställande direktörens arbetsrum och biblioteket äro försedda med nödiga möbler och inventarier av amerikansk typ av inhemsk tillverkning; en del av kostnaden för dessa har förekommande bestritts av leverantören.

Lokalens aptering för laboratoriets behov medförde smärre omändringar förutom delvis rätt kostsamma inredningsarbeten såsom inledande av vatten- och avloppsledning till och inom lokalen samt gasledning inom densamma. Härtill komma ovannämnda rumsinredningar, möbler och inventarier samt apparater, glasvaror, kemikalier och böcker. Kostnaderna för laboratoriets upprättande hava tillsvidare stigit till c:a 140,000 mk, vartill komma särskilda omkostnader såsom för resor m. m.

De firmor som omhänderhaft inredningsarbetet, installationerna och leveranserna äro främst följande: A.B. Rob. Huber O.Y., vatten och avloppsledning; Åbo Stads Gasverk, gasledning; Åbo Elektricitetsverk och Åbo Ingeniörbyrå, elektriska motorer och installation; herr Arthur Blomqvist och Puuteollisuusosakeyhtiö Turussa, laboratorieinredningen såsom diskar, bord, stolar, skåp, dragskåp m. m.; Billnäs Bruks Aktiebolag, kontors- m. fl. möbler och inventarier; Vereinigte Lausitzer Glaswerke, Warmbrunn Quilitz & C:o, Berlin, och Rudolph Grave, Stockholm, kemiska och fysikaliska apparater samt glasvaror; C. A. F. Kahlbaum, Adlershof, Berlin, och Edw. Stigzelius, Helsingfors, kemikalier; Buchhandlung Gustav Fock, Leipzig, och Akademiska Bokhandeln, Helsingfors, facklitteratur och tidskrifter; varförutom såväl apparater som inventarier och litteratur inköpts från enskilda personer.

Inredningsarbetet påbörjades i juni och var slutfört inom sommarens lopp. På införskaffande av kostnadsförslag, beställningar och laboratoriets inredande nedlade bolagets dåvarande verkställande direktör, filosofie doktorn friherre *John Palmén* ett intresserat och betydande arbete.

Efter det de nödvändigaste apparater och utensilier i slutet av september erhållits, överflyttades Centrallaboratoriets verksamhet till Åbo den 1 oktober 1919. Härmed hade ett länge närt önskningsmål, ett eget laboratorium, blivit förverkligat,

och bolaget kan med berättigad tillfredsställelse anteckna det framsteg som sålunda gjorts och samtidigt med tacksamhet betyga alla de personer sin erkänsla, vilka bidragit till dettas uppnående.

Samtidigt känner sig Centrallaboratoriet stå i stor tacksamhetsskuld till Helsingfors Universitet och dess myndigheter, i främsta rummet till professor *Ossian Aschan,* vilken icke endast först gav offentligt uttryck åt tanken att grunda ett centrallaboratorium för Finlands industri utan även givit detta möjlighet att påbörja sin verksamhet och som med aldrig svikande intresse ägnat detsamma tid och krafter under de år Centrallaboratoriet haft sin verksamhet förlagd till Universitetets kemiska laboratorium.

Åbo i mars 1920.
