

TEHNIKA AJAKIRI

INSENERIKOJA, EESTI INSENERIDE ÜHINGU JA EESTI KEEMIKUTE SELTSI HÄÄLEKANDJA
Ilmub üks kord kuus

TOIMETUS ja TALITUS Tallinnas, Vene tän. 30, kõnetraat 431-35

Nr. 11

November 1937

16. aastakäik

Eesti Keemikute Seltsi keemia erinumber.

- O. Kirret: Magnetismist ja keemilisest konstitutsioonist. — Du magnétisme et de la constitution chimique.
N. Gerasimov: Gaaside sisemisest hõõrumisest mõõdukate rõhkude juures. — Über die innere Reibung der Gase bei mässigen Drucken.
A. Trofimov: Alumiiniumi anoodiline oksüdatsioon. — Anodische Oxydation von Aluminium.
K. Ivask: Tihedusest ja erikaalust. — Über die Dichte und das sp. Gewicht.
K. Luts: Mineraalosa reaktsioon põlevkivi kalorimeetrilisel põletamisel. — Die Reaktion des Mineralbestandteiles bei der kalorimetrischen Verbrennung des Brennschiefers.
E. Helmer: Dielektriliste mõõtmiste tähtsus analüütilises praktikas, eriti niiskuse määramisel. — Dielektrische Messungen in der analytischen Praxis, speziell für die Wasserbestimmung.
H. Arro: Keemik õhukaitses. — Der Chemiker im Luftschutz.
J. Köstner: Üperiidi mürgisusest. — Über die Vergiftung mit Yperit.
Felix Kuusre: Dr. Roman May keemiatööstusest. — De Produits chimiques de dr. Roman May.
K. Veske: Üldjooni inimese toitlustamisest. — Allgemeines über die menschliche Ernährung.
A. Aljak: Meie igapäevane leib. — Unser tägliches Brot.
A. Väärismaa: Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria 50-dal aastapäeval. — Am 50-ten Jahrestage der Theorie der elektrolytischen Dissoziation.
Lühiteateid keemia alalt.
Kroonika.

Magnetismist ja keemilisest konstitutsioonist.

Dipl. chem. techn. O. Kirret, IK.

On möödunud vähe üle ühe sajandi, kui Ampère ja Oersted juhtisid tähelepanu sellele, et magnetism on elektri liikumise omadus. Igale elektri voolule kaastub magnetiline tung ja iga suletud voolu ahel on ekvivalentne magnetiga sel silmapilgul. Edasi tõestas veel Ampère raua magnetilisi omadusi ja raua magnetiseerimist.

Bohri aatomite struktuuri teooria järgi iga aatom sisaldab endas elektrone kiires liikumises. See endast selgitab juba ainete magnetiliste võimete päritolu. Kuid seni ei ole veel saadud esitada täieliselt rahuldavat seletust, mis magnetismist kinnitaks kõiki fakte.

Faraday a. 1845 leidis, kui ta parajasti just uuris valguse ja magnetismi suhet, et mitte üksi raua rühma elemendid ei oma magnetilisi omadusi, vaid et seda omadust saab laiendada peagu kõigile aineile. Ta nimetas neid aineid, mis oma pikemad olad magnetväljas paralleelselt asetavad, paramagnetilisteks, nagu rauda, ning teisi, mis transversaalselt oma õlgu asetavad, diamagnetilisteks. Paramagnetism endast on jaotatud veel 2 alarühmaks: ferromagnetismiks ja täieliseks paramagnetismiks. Ferromagnetism erineb suuremailt tungidelt ja hüstereesilist paramagnetismist. Ferromagnetism on piiratud väheste elementidega, nimelt raua rühmaga, milledele lisandub veel magnetiline rauaoksüüd Fe_3O_4 . Mõlemad, niihästi ferro- kui ka paramagnetism, on

kahtlemata aatomite omaduste resultaat, nad erinevad sellepolest, et tugevam ferromagnetism on piiratud aine tahkele olekule, s. t. on olnen kristalsest struktuurist. Teisest küljest hulk aineid näitab küll palju nõrgemat, kuid sellevastu palju iseloomustavamamat dia- või paramagnetismi, hoolimata agregaatolekust. Viimased on siis täieliselt olenematud füüsikalise olekust ja kristall-struktuurist.

Selle nähtuse põhiseadused on arendatud P. Curie poolt, kes tõestas, et diamagnetiline susceptibiliteet on olenematu temperatuurist, kuna aga paramagnetiline susceptibiliteet on pöördvõrdelisel olev absoluutsest temperatuurist $X \cdot T - K$, kusjuures X on susceptibiliteet, T absoluutne temperatuur, K karakterne konstant. Susceptibiliteet X on magnetiseerimise astme (intensiteedi) suhe magnetvälja tugevusele.

Iga liikuv või pöörlev elektron aatomis on elektri voolu kandja, ta omab elektrilise momenti ning tegutseb mikromagnetina. On täieliselt mõistetav, et need elektronid üksteise suhtes on asetunud nii, et võivad üksteise mõjusid vastastikku neutraliseerida. Seda võiks kujutada lihtsalt nii, et ühel osal korraldatud elektronide kestadel üks osa elektrone liigub kellanäitaja sihis ja teine osa kellanäitaja vastu. Sel juhul aatom ei oma mingit magnetilist momenti. Igatähes katsed näitavad, et väline magnetväli mõ-

justab elektroonilise energia taset (Zeemani efekt). Seejärel võiks olemasoleva välja puhul oodata diamagnetismi.

Kui aatomi elektronide arv on paaritu või kui nad on asetatud selliselt, et nende magnetilised

momentid ei ole neutraliseeritud üksteise poolt, siis see aatom on paramagnetiline. Aatomi või iooni poolt näidatud paramagnetism on tingitud sümmeetria puudusest kui ka elektronide orbiidi magnetilisest tasakaalutusest.

Tabel 1. Aatomite ja ionide magnetism.

Pseudo-väärisgaasi konfiguratsioon			Väärisgaasi konfiguratsioon									
Cu [·]	Zn ^{··}	Ga ^{···}	C ^{IV}	N ^{III}	O ⁼	F ⁻	→	He	←	Li [·]	Be ^{··}	B ^{···}
Ag [·]	Cd ^{··}	In ^{···}	Si ^{IV}	P ^{III}	S ⁼	Cl ⁻	→	Ne	←	Na [·]	Mg ^{··}	Al ^{···}
Au [·]	Hg ^{··}	Tl ^{···}	Ge ^{IV}	As ^{III}	Se ⁼	Br ⁻	→	Kr	←	Rb [·]	Sr ^{··}	Yt ^{···}
			Sn ^{IV}	Sb ^{III}	Te ⁼	I ⁻	→	Xe	←	Cs [·]	Ba ^{··}	La ^{···}
			Pb ^{IV}	Bi ^{III}	Po ⁼	85 ⁻	→	Rn	←	87 [·]	Ra ^{··}	Ac ^{···}
											Ka	Lu ^{···}
Diamagnetilised												
Mittewäärisgaasi konfiguratsioon												
			V ^{IV}	Cr ^{···}	Mn ^{··}	Fe ^{··}	Co ^{··}	Ni ^{··}				
			Cb ^{IV}	Mo ^{VI}	43 ^{IV}	Ru ^{III}	Rh ^{···}	Pd ^{··}				
			Ta ^{IV}	W ^{VI}	Re ^{IV}	Os ^{III}	Ir ^{···}	Pt ^{···}				
			Pa ^{IV}	U ^{VI}								
Paramagnetilised												

Ühe diamagnetilise polaarse ühendi moodustumine on seotud ühe reageeriva aatomi elektronide juuretulemise või kaotamisega, välised elektronid suunivad inertgaasi konfiguratsiooni moodustamisele. Nii näiteks naatriumkloriidi puhul naatriumi aatom kaotab ühe elektroni, kuna kloorile üks elektron juure tuleb. Nende eelnimetatud ionide konstitutsioon on selline, nagu seda

Tabel 2. Magnetiline susceptibiliteet seoses ionide ja väärisgaaside elektroonilise konfiguratsiooniga.

Ioon ehk väärisgaas	Elektronide jaotus aatomis				Paramagnetil. susceptibiliteet gramm-iooni kohta × 10 ⁶ cgs ühikuis (toa temp.)
	K	L	M	N	
A	2	8	8	..	Diagamnetiline
K [·]	2	8	8	..	"
Ca ^{··}	2	8	8	..	"
Sc ^{···}	2	8	8	..	"
Cr ^{··}	2	8	11	..	7000
Mn ^{··}	2	8	13	..	13500
Fe ^{···}	2	8	13	..	14000
Fe ^{··}	2	8	14	..	13800
Co ^{··}	2	8	15	..	11800
Ni ^{···}	2	8	16	..	5800
Cu ^{··}	2	8	17	..	1200
Cu [·]	2	8	18	..	Diagamnetiline
Zn ^{··}	2	8	18	..	"
Kr	2	8	18	8	"

Tabel 3. Ioonide ja molekulide diamagnetismi väärtusi.

Ioon	Diamagn. susceptibiliteet X molar X 10 ⁶ cgs ühikuid	Ioon	Diamagn. susceptibiliteet X molar X 10 ⁶ cgs ühikuid
F ⁻	1,15	SO ₄ ⁼	37
Cl ⁻	20	NO ₃ ⁼	18
Br ⁻	31	NH ₃	14
I ⁻	45	H ₂ O	13
CN ⁻	11	Na [·]	3,8
		K [·]	10,6

on inertgaasidel neoonil ja argonil, mis omavad täielise ja stabiilse ehituse. Need täiuslikud konfiguratsioonid vastavad sümmeetriliselt tasakaalustatud elektromagnetilistele süsteemidele, mis ei oma mingit resultantmagnetismi, seega esitades vaid diamagnetismi välja.

Ülemineku-elementide *) ioonid (vaata tabel 2) omavad mittetäiuslikku laadi elektronide konfiguratsiooni ja magnetilise tasakaalu puudus omistab ioonile resultantmagnetilise momendi, nii on siis see ioon paramagnetiline. Niisiis lihtsad ioonid või aatomid täiusliku konfiguratsiooniga, nagu näit. inert- või pseudoinertgaasi konfiguratsiooniga, on diamagnetilised, kuna mittetäiusliku konfiguratsiooniga on paramagnetilised.

Paramagnetism harilikult varjab täieliselt diamagnetilised omadused. Paramagnetilised aatomid asetuvad magnetväljas nii, et nende magnetilised olad on paralleelsed välja jõujoontele. Selline orientatsioon on takistatud vastumõjudest — peamiselt terminilistest teguritest — niisiis kui väli ei ole väga tugev, siis see orientatsioon on halvasti läbiviidav ja magnetiseerimine on kaugel rahuldavast väärtusest. See fakt iseendast kinnitab veelkordselt Curie seadust selles, et paramagnetiline susceptibiliteet on otseses siduvuses temperatuuriga.

Peab märkima, et diamagnetilised kui ka paramagnetilised ained ei näita oma magnetilisi omadusi ilma mõjuva väljata. Teiste sõnadega: nad ei näita püsivat magnetismi, mis on hästi tuntud ferromagnetiliste rauarühma-elementide juures. Paramagnetilised ained on neutraalsed aatomite poolt kujundatud magnetmomentide vastutöötamise tõttu.

Mis puutub üldiselt magnetismi mõõtmise meetoditesse, siis on siin juba terve rida häid ja täpseid määramisviise välja töötatud. Vastavalt

*) Tabelis — Fe, Co, Ni, Cr, Mn etc.

sellele, kas määratakse ainete dia- või paramagnetismi, on olemas oma eriparatuurid. Siinkohal nimetame 3 põhitüüpi, millest esimene töötab selliselt, et määratav aine on riputatud magnetpooluste vahele ja on ühenduses kaaluga, kust vastavalt saab teha äralugemisi; teine, kus aine on lahuseks suletud ühendatud anum, mille üks osa on venitatud kapillaariks, — kui see kapillaarne osa asetseb magnetväljas, siis vedeliku sammas tõuseb; kolmanda tüübi puhul mõõdetav paramagnetiline aine moodustab primaar- ja sekundaarmähise tuuma, kujutades endast elektritransformaatorit, — vastavalt indutseeritud voolu pingele leitakse tuuma aine magnetiline susceptibiliteet jne.

Aatomkiirte magnetilised mõõtmised on tehtud hoopis erinevais tingimuses teistest magnetilistest mõõtmistest. Uuritavat elementi kuumutatakse erilises sulatusahjus, kust aurunud aatomid juhitakse kiirusega, mis end ka kineetilise teooriast laseb arvutada, evakueeritud ruumi. Edasi juhitakse aatomite kiired tugevate elektromagnetite pooluste vahelt läbi ja lõpuks lastakse kiirte vihik vastu plaati, mis registreerib kiirte jälgi. Mainitud jälgedest, mis on saadud väljaga ja ilma väljata, arvutatakse aatomkiirte magnetism. Hõbeda aatomi kiirt on lõhestatud kaheks jäljeks ühesuguses proportsioonis ja astmes. See on võimalik ainult siis, kui aatomilised magnetid on orienteeritud kahel viisil — pooltel on magnetilised olad paralleelsed, pooltel antiparalleelsed magnetväljale. Katse näitab, et neutraalne hõbeda-aatom omab kindla magnetilise momendi ja kõrvalekaldumise suund hõbeda-aatomil aatomi kiirte oleneb täieliselt selle momendi orientatsioonist. Kahe kiire lahutamisel saadud aktuaalse momendi suuruse väärtuseks leiti 5589 ergi per gauss per gramm aatom. Selle meetodi kasutamine teiste metallide juures näitas väga huvitavaid asjaolusid. Väga huvitav on, et esimese rühma metallid, vask, kuld, naatrium ja kaalium, näitavad sama mis hõbe, ning nende aatomite kiirte ärakaldumine on samase suurusega.

Väse ja leelismetallide rühmas olevad metallid omavad ühe elektroni enam kui täielise konfiguratsiooniga elemendid. On leitud, et teiste aatomite magnetilised momendid on võrdsed või mitmekordsed esimese rühma aatomite magnetilistest momentidest. Nii on meil selge tõendus olemas elementaarsest magnetmomendi põhiühikust magnetonist.

Alluse tänapäeva aatomi struktuuri kohta on pannud Niels Bohr 1913. a. Magnetismi seisukohalt lähtudes tähtsaim haru sellest teooriast on, et elektroni orbitaalne või spinmoment võib vastu võtta kindlaid väärtusi kvantide kaupa. Teooria järele magnetmoment on korrutis põhiühikuist. Kahjuks ei ole senini õnnestunud magnetilist elementi eraldada nii, nagu see on õnnestunud elektrilisel elemendil, s. o. elektroni isoleerimisel. Magnetilise momendi väljendamiseks on tarvis põhiühikut; selleks põhiühikuks on Bohri magneton $\mu_0 = \frac{e \cdot h'}{2m}$, kusjuures $h' = \frac{h}{2\pi}$; $m =$ elekt-

roni mass, $e =$ elektroni laeng ja $h =$ Plancki konstant. Bohri magnetoni arvuline väärtus

$$\mu_0 = 9,174 \pm 0,013 \cdot 10^{-21} \text{ Gaussi} \cdot \text{cm}^3.$$

Tavaliselt väljendatakse teda ühe mooli peale $N \cdot \mu_0 = 5564$ gaussi $\cdot \text{cm}^3$.

Kui mõõta tugeva magnetvälja mõju ainele, kui see ei ole mitte individuaalne aatom, siis mõõdetud väärtused on mitmete aatomite magnetiliste momentide resultandiks. Kui need aatomid on kõik identsed ja täieliselt vabad oma asetuse suhtes, respektseerides magnetvälja kui eraldi ühikut, siis resultantne mõju on ühe aatomi mitmekordne. Kuid kahjuks selliseid ideaalseid aineid on vähe. Sterni ja Gerlachi uurimused näitasid, et harilik metallnikkel koosneb 3 erinevast aatomite liigist, erinevate magnetmomentidega. Nikli magnetilise susceptibiliteedi määramised ei too andmeid üksiku nikliaatomi magnetmomendi kohta, vaid just statistilist laadi läbilõikelisi väärtusi. Analoogiliselt sellele on plii (Pb) aatomikaalude määramine, kust me ei saa leida üksiku tina-aatomi kaalu, vaid saame läbilõikelise keskmise väärtuse kõigist plii isotoopidest. Aine statistiline keskmine magnetiline moment on ta magnetiline susceptibiliteet, harilikult mõõdetud cgs süsteemi ühikuis. Kui oletame, 1) et kõik ühe elemendi aatomid omavad sama magnetilise momendi ja 2) et need aatomid on vabad tegutsemiseks magnetväljas, siis mõõdetud magnetiline susceptibiliteet elemendi jaoks väljenduks otse Bohri magnetonides. On väheseid erandeid, mis käiksid esimese juhu alla, aga teisele juhule ei saa praktiliselt allutada peagu ühtki. Väga harva, kui eraldada elementaarseid magnetilisi osakesi üksteise mõjutusest lahustamise või aurutamise läbi, saab rakendada teist mõttekäiku. Tööpoolest mõningail väheseil juhtudel, kui paramagnetilised ioonid kristalluvad, võib neid eraldada diamagnetilistest ioonidest nii, et isegi tahkes olekus paramagnetilised ioonid on tegelikult vabad mõjutusest üksteisele magnetväljas. Ioonide ja molekulide susceptibiliteetid on määratud ja need susceptibiliteedi väärtused statistilises läbilõikes on ümber arvutatud Bohri magnetonideks, mida nimetatakse „efektiivseiks magnetonideks“. Efektiivne magnetonide arv peab olema täisarv, kui Bohri magneton on põhiühikuks. Katseliselt paramagnetiliste ioonide mõju üksteisele on vähendatav miinimumini, kui lahustame neid diamagnetilises aines, näit. vees.

Tahke aine kristallis üksteisele väga lähedal olevad paramagnetilised ioonid võivad üksteise mõju vastastikku kustutada, nii et magnetismi efekti poleks enam märgatagi. Sageli on see tõesti nii. Weiss leidis, et Curie seadust ei saa täiel määral rakendada kõikidele tahketele para- ja ferromagnetilistele ainetele, vaid on tarvis teatud korrektsiooni.

Curie-Weissi seadust peaks väljendama järgmiselt:

$$X_{\text{molaar}} = \frac{C_{\text{molaar}}}{(T - \theta)}$$

θ = korrektsiooni tegur temp. ühikuis, C = karakterne konstant. Kui väärtus θ saab võrdseks T -le, siis aine magnetiline susceptibiliteet kasvab lõpmatu suureks. Teatud temperatuuri θ° juures paramagnetilised tahked ained peaksid muutuma ferromagnetilisteks. Kuigi seda on uuritud mõningate ainete juures madalal temperatuuridel, pole seda üleminekut siiski leitud. Alati tulevad esile krüomagnetilised anomaaliad.

Gadoliniumsulfaadi $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ puhul saadud andmed on täielises kooskõlas muutmata Curie seadusega, sest seal pole mingit lahkuminekut madalal temperatuuril magnetiliste dipoolide vahel, ning tulemuseks on, et nad käituvad nagu paramagnetiliste gaaside vabad molekulid. Ferrialaun ja gadolinium-etiüülsulfaat ning mõned teised sellised soolad alluvad madalal temperatuuril muutmata Curie seadusele. Olgu tähendatud, et ained sel puhul paistavad nagu oleksid nad magnetiliselt lahjendatud, molekuli inertne osa anioon ja kristallisatsioonivesi on võrdse mõjuga aktiivse paramagnetilise osaga.

Üldiselt paramagnetiliste soolade lahjendatud lahused alluvad Curie seadusele. Paljudel juhtudel iooniline susceptibiliteet on seoses lahuse kontsentratsiooniga.

Nagu varem tähele panime, oli paramagnetiline omadus ühenduses mittetäielise elektronide konfiguratsiooniga, sellist omadust pole leitud vääriskaasi konfiguratsiooniga elementide puhul. Kvantitatiivses suhtes on veel selgusetust magne-

tiliste omaduste ja elektroonilise konfiguratsiooni vahel.

Bohri teooria algupäraselt esitas spektraalse tõenduse elektroonilise energia tasapindadest. Nii on ka aatomite spektrite analüüsid häiks magnetiliste omaduste ettemäärajaiks.

Sidgwick väidab, et aatomi magnetilised omadused ei olene niivõrd peakvanttasapindadest kui just ala-(kõrval)-kvantitasapindadest moodustatud n.-n. „Stoneri gruplettidest“, see on moodustatud elektronidest, mis asetsevad väljaspool aatomi tuuma. Alati kui „Stoneri grupletid“ on täidetud, on tulemuseks diamagnetiline aatom.

Peamine suhe magnetismi ja grupleti vahel on järgmine. „Tühja“ Stoneri grupleti magnetiline moment on peagu null. Üks elektron annab magnetilise momendi suurusega üks Bohri magneton, kaks elektroni kaks Bohri magnetoni. Iga elektroni lisandumine vähendab momenti ühe ühiku võrra, kuni lõpuks saadakse gruplett, mis ei oma mingit magnetilist momenti. Meil ei ole spektroskoobilistest andmetest lähemalt teada, milline elektronide jaotus ebatäiuslikus Stoneri grupletis võiks olla. On mõningaid tõendusid elektronide tasakaalust alakestadel, millest arvatakse sageli ioonide värvus olevat tingitud. Mangan-ioon on saadud kahe $N-1_1$ (ehk $4s$) elektroni äraandmisest mangaani aatomist. Kui Stoneri grupleti seadus rakendada mangan-ioonile, siis võib otsekohe öelda, et on olemas 3 oletust iooni Bohri magnetonide arvu ettemääramiseks. (Vt. tabel 4.)

Element:

Bohri term. . .	$K1_1$	$L1_1$	$L2_2$	$L2_2$	$M1_1$	$M2_1$	$M2_2$	$M3_2$	$M3_3$	$N1_1$	$N2_2$	$N2_2$
Spektraalterm.	1s	2s	$2p^1$	$2p^2$	3s	$3p^1$	$3p^2$	$3d^1$	$3d^2$	4s	$4p^1$	$4p^2$
Rn	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4
Mn	2	2	2	4	2	2	4	5		2		
Bohri term. . .	$N3_2$	$N3_3$	$N4_4$	$N4_4$	$O1_1$	$O1_1$	$O2_2$	$O3_2$	$O3_3$	$P1_1$	$P2_1$	$P2_2$
Spektraalterm.	$4d^1$	$4d^2$	$4f^1$	$4f^2$	5s	$5p^1$	$5p^2$	$5d^1$	$5d^2$	6s	$6p^1$	$6p^2$
Rn	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4
Mn												

a) Kui 5 elektroni $3D$ grupletis on jaotatud 4, 1 või 0,5, siis peaksime saama magnetmomendi ühe Bohri magnetoni suurus. Radooni struktuur näitab, et selles grupis maksimaalne elektronide arv on 4 ja 6.

b) Kui 5 elektroni on jaotatud 1, 4 või 3, 2, võime öelda, et ühele ioonile langeb 3 Bohri magnetoni.

c) Kui nad on jaotatud 2, 3, võime võtta magnetoni arvuks 5.

Mangan-iooni jaoks katseliselt määratud magnetonide arv on 5. Stoneri grupleti seadust võib rakendada peagu kõigile liht-ioonidele, erandiks on haruldased muldmetallid ja ka diamagnetiline nikkelaatom ning diamagnetiline plaatinaioon.

Tähelepandud elementide magnetilised susceptibiliteedid on arvatud kooskõlastuvat Stoneri seaduse poolt etteöelduga, ainult muidugi siis,

kui elemendi aatomid on vabad enda orienteerumisest väljas. Elektronide vastastikuse mõju resultandiks aatomis on, kui aatomid moodustavad molekule, nagu Cl_2 ja P_4 , diamagnetilise molekuli saamine, isegi kui vaba aatom on paramagnetiline. Hõbeda puhul tehtud uurimised näitasid, et ta on diamagnetiline, kuna ta auruna üheaatomilises olekus on paramagnetiline momendiga üks Bohri magneton. Atomaarne vesinik omab magnetilise momendi ühe Bohri magnetoni suurus, kuna aga molekulaarne vesinik on täiesti diamagnetiline. Edasi on leitud veel naatriumi, kaaliumi, vase ja kulla aatomite moment ühe Bohri magnetoni suurus. Vaba tsingi, kaadmiumi, elavhõbeda, tina Sn ja plii Pb aatomite moment on 0. Vismut niihästi gaasilises kui ka tahkes olekus on diamagnetiline.

On selge, et Stoneri grupleti seadust ei saa otsekohe rakendada sääraste ühendite puhul nagu

[Co(NH₃)₆] Cl₃ ja [Cr(NH₃)₆Cl]Cl₂, kuna pole teada, kuid koordinaatsiooni sidet moodustavad elektronid on jaotatud tsentraalaatomi suhtes. Selles küsimuses on Welo ja Baudish näidanud, milline on diferents tsentraalaatomi „efektiivse aatomarvu“ ja lähema vääriskaasi aatomarvu vahel ($Z_{\text{eff}} - Z_{\text{vääriskaas}} = N_{\text{eff}}$). Efektiivne aatomarv kujutab endast kogu elektronide arvu, mis väljaspool tuuma on seotud iooniliseks või kombineeritud aatomiks. Nii koobaldis aatomarv kaotab 3 elektroni, moodustades Co³⁺ iooni 24 efektiivse aatomarvuga. Kui see ioon on koordineeritud 6 molekuli ammoniaagiga, omandades 2 elektroni iga koordinaatsioonsideme jaoks, andes heksaammiino koobalt-iooni [Co(NH₃)₆]³⁺ 36 efektiivse aatomarvuga, ja vääriskaasi krüptoni aatomarv on 36-36=0. Kuna Cl⁻ ioon, mis moodustab selle kompleksiga ühendi, on diamagnetiline, siis komplekssool [Co(NH₃)₆]Cl₃ peaks omama paramagnetilise susceptiibiliteedi väärtuseks 0. On tõestatud, et see sool on diamagnetiline. Sääraseid määramisi on toimetanud Rosenbohm mitmesaja komplekssoola juures, rakendades Welo ja Baudishi seadust, pani ta tähele efektiivset magnetonarvu.

Võib märkida, et üksiti koordineeritud ühik toob juure 2 elektroni koordineeritud sidemele. Mõned tuntud molekulid sisaldavad 2 koordineeritud rühma. Säärane on näit. etüleendiammiin NH₂-CH₂-CH₂-NH₂. Nii kui mõlemad ammiinorühmad on koordineeritud üksik-ioonile, tervelt 4 elektroni on toodud etüleendiammiini molekuli sidemete jaoks. CO rühm toob kaasa 2 elektroni, kuna NO rühm on eriline sellepolest, et ta on varustatud 3 elektroniga.

Molekulide puhul, mis on saadud lihtsast aatomite vahelisest sidemest, võib rakendada rahuldavalt Welo ja Baudishi seadust. Nii on CO₂-s süsinikuaatomi efektiivne aatomarv 6+2+2=10, iga hapnikuaatom toob kaasa 2 elektroni kahekordsele sidemele. Samaselt kummagi hapnikuaatomi efektiivseks aatomarvuks on 8+2=10, süsinikuaatom on varustatud 2 elektroniga iga kahekordse sideme jaoks. Lähema vääriskaasi aatomarv on 10, nii võime arvutada CO₂ efektiivse aatomarvu 10-10=0-ks. Süsihapugaas on seega diamagnetiline. On tõsiasi, et see seadus rakendub harilike ühendite puhul. Hulgal ühenditel võib leida efektiivset aatomite arvu ekvivalentseks vääriskaasi aatomarvuga ja seega nad on diamagnetilised. Hapniku-molekul on aga anomaalne erand, omades 2 magnetonarvu molekule. Paljud uurijad on püüdnud selgitada anomaaliaid, kuid seni pole see veel rahuldavalt lahendatud.

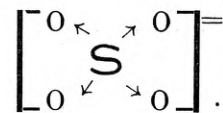
Nagu magnetilise susceptiibiliteedi uurimused näitavad, võib neid andmeid hea eduga kasutada molekuli struktuuri ja oksüdatsiooni astme määramiseks. Hea eduga kasutatakse seda kompleksioonide juures. Näiteks on hüdratiseeritud ferroiooni magnetiline susceptiibiliteet ligikaudu 4 Bohri magnetoni. Kuna raua aatomarv on 26, ferroiooni efektiivne aatomarv — 24, lähema vääriskaasi aatomarv — 36, siis peaks hüdratiseeritud

ferro-iooni efektiivne aatomarv olema 36-4=32. Seetõttu peaks ferro-ioon hüdratatsioonivee molekulidelt saama 8 elektroni koordinaatsiooni sidemeiks.

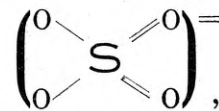
Kuna iga vee-molekul varustab 2 elektroniga iga sidet, siis iga ferro-ioon peaks olema ühenduses nelja vee-molekuliga, nii [Fe(H₂O)₄]²⁺.

Kuna sulfaat-ioon on diamagnetiline, siis iga aatom tas peaks omama efektiivse aatomite arvu, mis on ekvivalentne vääriskaasi aatomite arvule. Iga hapnikuaatomi efektiivne aatomarv peaks olema 10 (neoon) ja väävliaatomi efekt. aat.-arv peab olema 18 (argon), kusjuures hapniku aatomarv on 8 ja väävlil 16.

Kui nüüd koordinaatsiooni sidemeid esitada noolega andvast aatomist vastuvõtvasse aatomisse, siis sulfaat-iooni võiks kujutada järgmiselt



Kaks elektroni on saadud väävliaatomilt, võimaldades tal olla nelja paari elektronide andjaks. Väävliaatomi efektiivne aatomarv on nüüd 16+2=18, igal hapnikuaatomil 8+2=10. Kui vanemat sulfaat-iooni tõlgendust vaadelda:



siis näeme, et kaks hapnikuaatomi on seotud väävliaatomiga kahekordse sidemega ja teised kaks ühekordse sidemega ning et katiooni 2 elektroni on läinud viimase vahele hapnikuaatomile. Arvutatud hapnikuaatomi efektiivne aatomarv on 10, aga väävliaatomile on see 16+2+2+1+1=22. Nii peaks siis sulfaat-ioon Welo ja Baudishi seaduse järele andma magnetmomendi 4 Bohri magnetoni suuruses, mis on aga vastolus katseliste andmetega.

Nagu eeltoodud andmeist selgub, võib magnetismi rakendada küllaldaselt heade tagajärgedega molekulide, aatomite ja ionide struktuuri uurimisel. Ta ei ole mitte mingiks kõrvalabinõuks, vaid just eriliseks tugevaks tööriistaks teiste meetodite kõrval, ja edasi veel: kus teised meetodid enam ei saa edasi viia, ainsaks küsimuste lahendajaks. Igatahes on magnetism mänginud suurt osa ja õigupoolest on see osa tulevikus veelgi suurem. Koos sellega on loodudki magnetiliste meetodite kasutamisega keemias uus keemiateaduse haru — magnetokeemia. Niisiis uudne magnetokeemia püüabki oma meetoditega lahendada niihästi anorgaaniliste kui ka orgaaniliste ühendite struktuuri, ionide vääriskusi, siis tasakaalu tingimusi jne. Ka on kasutatud teda reaktsioonikiiruste uurimisel. Aatomite ja ionide magnetvälju kasutades leiti, et paravesiniku moondumist ortovesinikuks sai magnetiliste ionide tagajärjel tugevasti kiirendada.

Nii on magnetokeemial veel ees mitmekülgne tulevik ja laialdased arenemisvõimalused.

Kasutatud kirjandus:

1) Journal of Chemical Education, Volume 14, No 9, 1937. a. Rich. Robey ja W. Dixi artikkel.

2) Magnetochemie von dr. W. Klemm, 1936. a.

DU MAGNÉTISME ET DE LA CONSTITUTION CHIMIQUE.

Dans l'article précédent est donné un aperçu du magnétisme et de la possibilité de l'employer à la destination de la constitution chimique.

Gaaside sisemisest hõõrumisest mõõdukate rõhkude juures.

Ins.-keemik N. Gerasimov, IK.

Kui käsitleme küsimusi, mis kuidagiviisi on seotud voolava ainega, s. o. gaasi, auru või vedeliku liikumisega, siis peame alati arvestama liikuva aine viskoosust, mis on põhjustatud aine kihtide omavahelisest hõõrumisest.

Kõik hüdraulilised takistused väljendatakse valemiga, mida võib üldvormis kirjutada nii:

$$h = F(\text{Re}) \frac{\gamma w^2}{2g}, \quad (1)$$

kus h on takistus rõhu ühikuis, γ — voolava aine tihedus, w — kiirus, g — raskusjõu kiirendus ja $F(\text{Re})$ — teatav Reynolds'i arvu funktsioon. Reynolds'i arv väljendatakse valemiga:

$$\text{Re} = \frac{\gamma dw}{\eta g}. \quad (2)$$

Selles valemis peale γ , w ja g esinevad veel voolava aine joa iseloomustav dimensioon d (näiteks toru läbimõõt) ja sisemise hõõrumise koefitsient — η , suurus, mis iseloomustab vedeliku viskoosust. Kuid sisemise hõõrumise koefitsiendi tarvitamine ei piirdu ainult hüdraulilist laadi ülesandega, vaid tänu sarnasuse printsiibile, võime seda suurst teades lahendada ka soojustehnilisi küsimusi, mis on eriti tähtis praktilistele keemikutele. Nimelt kõik soojuse üleandmise koefitsiendid voolava aine ja aparaatide soojenduspinde vahel väljendatakse valemiga, mis on seotud aine soojusjuhtivusega või sellest olenevate teiste teguritega (nagu näiteks Pe' arv). Soojusjuhtivus aga, vähemalt gaasidel, on seotud sisemise hõõrumise koefitsiendiga valemis

$$\lambda = k c_v \eta, \quad (3)$$

kus

λ — soojusjuhtivus,

c_v — erisoojus konstantse ruumala juures,

η — sisemise hõõrumise koefitsient,

k — arvtegur, mis oleneb peamiselt aatomite arvust aine molekulis ja kahaheb ühes selle arvu suurenemisega. Näiteks He jaoks ta võrdub 2,40, lämmastiku ja hapniku jaoks — 1,91, CO₂ jaoks — 1,63 ja veeauru jaoks — 1,25.

Seega teades aine sisemise hõõrumise koefitsienti, võime selle kaasabil lahendada ka soojustehnilisi ülesandeid.

Kuigi gaaside sisemine hõõrumine kaunis laias rõhu piiris näib olevat rõhust mittesõltuv, ometigi ilmneb seda sõltuvust kõrgemate rõhkude juures, ja see paistab seda rohkem silma, mida kergemini need gaasid veelduvad. Kui näiteks hapnikul või lämmastikul, hariliku temperatuuri ja 10 atm juures, rõhu mõju sisemise hõõrumise peale on vaevalt märgatav, siis 180°-lise ülekuumendatud

auru puhul aga sisemise hõõrumise juurekasv võrdub umbes 13%. Edasise rõhu kasvuga see vahe aina suureneb; näiteks kriitilises punktis sisemise hõõrumise koefitsient ületab kahekordselt arvu, mis vastab samale temperatuurile üheatmosfäärilise rõhu juures.

Käsitelles seda küsimust ühes varemalt ilmunud töös¹⁾, tulime järgmisele sõltuvusele sisemise hõõrumise koefitsiendi ja aine tiheduse vahel:

$$\eta = a_0 \bar{c} d \frac{v}{b(v-b)}, \quad (4)$$

kus

a_0 on teatav arvtegur,

\bar{c} — molekulide keskmine kiirus,

d — „ „ läbimõõt,

v — ruumala, mis vastab ühele grammile ainele,

b — v. d. Waalsi oleku võrrandi „konstant“.

Kuigi see „konstant“ teatavasti muutub ühes ruumala muutumisega, võib seda teatavais piirides siiski käsitleda tõelise konstantsuurusena. Seepärast võime valemi (4) kirjutada niisugusel viisil:

$$\eta = \eta_0 \frac{v}{v-b}, \quad (5)$$

kus η_0 on sisemise hõõrumise koefitsient hõrendatud gaasi jaoks sama temperatuuri juures.

Van der Waalsi võrrandi

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

võime ümber moodustada järgmiselt:

$$\frac{b}{v-b} = \frac{b}{RT} \left(p + \frac{a}{v^2}\right),$$

kust järgneb

$$\begin{aligned} \frac{v}{v-b} &= \frac{b}{v-b} + 1 = \\ &= 1 + \frac{b}{RT} \cdot p + \frac{ab}{RT} \cdot \frac{p^2}{(pv)^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Esimesel liginemisel mõõdukate rõhkude puhul võime võtta $pv=RT$, mis annab

$$\frac{v}{v-b} = 1 + \frac{a_1}{T} \cdot p + \frac{a_2}{T^3} \cdot p^2.$$

¹⁾ N. Gerasimov. „Über die freie Weglänge des Moleküls und den Koeffizienten der inneren Reibung in fluiden Stoffen“. Physikalische Zeitschrift. 29. 1928. Seite 575—584.

Seega saame valemist (5) neis olekute piirkondades, kus gaas, olgugi ligikaudselt, allub Boyle-Mariotte'i seadusele, väljendada sisemise hõõrumise sõltuvust rõhust lihtsa valemiga

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{a_1}{T} \cdot p + \frac{a_2}{T^3} \cdot p^2 \right), \quad (7)$$

kus T — absoluutne temperatuur,

p — rõhk

ja a_1, a_2 — teatavad konstandid.

Seda valemit võib kasutada katseliste andmete interpoleerimiseks. Näiteks süsihappugaasi (CO_2) jaoks Phillipsi ²⁾ andmete järele arvutatud konstandid on:

$$a_1 = 0,55714 \quad a_2 = 935,26.$$

Järgnevas tabelis on võrreldud katselisi andmeid valemi abil arvutatud suurustega.

Isoterm 40° C		
p atm	$\eta \cdot 10^4$ eksperim.	$\eta \cdot 10^4$ arvutatud
1,0	1,57	1,57
23,8	1,69	1,67
40,0	1,76	1,76
60,0	1,87	1,91
70,0	2,00	2,00
80,0	2,18	2,10

Isoterm 20° C		
1,0	1,48	1,48
20,0	1,56	1,56
40,0	1,66	1,68
50,0	1,77	1,76
56,0	1,86	1,89

Analoogiliselt ülekuumendatud veeauru jaoks arvutatud konstandid H. Speyereri ³⁾ andmeil on:

$$a_1 = 3,7223 \quad a_2 = 44594,$$

kusjuures $\eta_0, 100^\circ$ kuni 350°C , laseb end väljendada empiirilise valemi abil

$$\eta_0 = 8,693 \cdot 10^{-5} + 3,715 \cdot 10^{-7} \cdot T.$$

Eksperimentaalseid kui ka arvutatud suurusi ülekuumendatud veeaurule võib näha järgmisest tabelist:

Isoterm 150° C		
p kg/cm ²	$\eta \cdot 10^4$ eksp.	$\eta \cdot 10^4$ arvutatud
0	—	1,427
1	1,440	1,440
2	1,460	1,455
4	1,493	1,490
Isoterm 180° C		
0	—	1,539
1	1,552	1,552
2	1,570	1,567
4	1,601	1,601
6	1,638	1,641
8	1,687	1,687
10	1,763	1,739
Isoterm 350° C		
0	—	2,170
1	2,183	2,183
2	2,197	2,197
4	2,224	2,228
6	2,253	2,262
8	2,295	2,299
10	2,364	2,339

See arvutuskatse näitab, et valem (7) on täiesti kõlvuline sisemise hõõrumise koefitsiendi interpoleerimiseks mõõdukate rõhkude juures.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wird die Formel (7) für die Abhängigkeit der inneren Reibung der Gase vom Druck abgeleitet und mit den Experimentaldaten verglichen. Die Formel ist bei mässigen Drucken als Interpolationsformel anwendbar.

Alumiiniumi anoodiline oksüdatsioon.

A. Trofimov.

Viimaseil aastail on alumiiniumi ja ta sulamite anoodiline oksüdatsioon omandanud suure tähtsuse. Alumiiniumi ja ta sulamite järjest kasvava tarviduse tõttu tööstusmetallina kerkib esile küsimus, kuidas võib selle metalli reageerimist soolalahustega ja teiste korrodeerivate ainetega hävitada või vähemalt takistada.

Igal aastal kaetakse mitu miljonit kilogrammi alumiiniumesemeid anoodiliselt kaitsva oksüüdikihiga, mis tõestab selle menetluse järjest kasvavat tähtsust.

Anoodilise kaitsekihi tekitamist nimetatakse Saksamaal „eloksaal-“, mujal „alumilite-“menetluseks.

Järgnevalt tahaksin lühidalt peatuda nende

protsesside juures, mis on seoses mainitud menetlusega.

Kui alumiinium jätta õhu kätte, kattub ta oksüüdikihiga, mis teda suuremalt osalt kaitseb korrosiooni eest ja mis õigupoolest põhjustabki ta n.-n. õhukindluse, s. t. vastupanu atmosfäärilistele mõjudele. See kiht aga ei ole küllaldane tõeliseks korrosioonikaitseks: ta on väga õhuke. Õhu toimel tekkinud kihi paksus on umbes 10^{-6} cm, seetõttu on ta vähe vastupanuvõimeline mehaanilistele mõjudele, samuti mõjuvad talle tugevad leelised ja happelised lahused. Arvatavasti on ta veel ühel teisel põhjusel ebapüsiv: kiht vananeb, mis põhjustatakse ja mida soodustatakse mitme keemilise aine poolt. Iseäranis ebasoodsalt mõjuvad halogeeni sisaldavad lahused. Kiht praguneb ja lõhestub, korrosioon kulgeb. (Korrosiooni all mõistan siin ainult keemilist korrosiooni.)

Kui tahetakse kasutada alumiiniumoksüüdi-

²⁾ International Critical Tables. Vol. 5 p. 4.

³⁾ Landolt-Börnstein, I Ergänzungsband.

kihti alloleva metalli kaitseks, peab täitma kolm tingimust:

1. kiht peab olema paksem kui loomulik oksüüdikiht,
2. kiht peab olema tugevam kui loomulik oksüüdikiht,
3. kiht peab olema poorideta.

Loomuliku oksüüdikihi tekkimine alumiiniumi reageerimisel niiskusega või õhuhapnikuga annab vaevalt rahuldavaid tulemusi, sest kiht jääb liig õhukeseks. Esialgu ei ole ka arusaadav, missuguse muudatuse elektrokeemiline anoodiline oksüüdikihi tekkimine esile toob. Võiks arvata, et peaks tekkima tihe kiht, mis takistab voolu läbimist ja kihi paksenemist.

Siin kasutab tehnika teatud kunstvõtet. Anoodiline oksüdatsioon toimub hapus lahuses, mis lahustab tekkinud alumiiniumoksüüdi või alumiiniumhüdroksüüdi kihi. Anoodiline oksüdatsioon koosneb kahe menetluse koostööst, anoodilise kihi ehitusest ja sama kihi lagundamisest. Et viimane käik aset leiab, on kindel, ja seda tõestatakse muuseas sellega, et paksus omab ülemise piiri, puhta alumiiniumi puhul 0,5 kuni 0,7 mm. Selle kihipaksuse juures on voolu läbimine läbi kihi ja sellega anoodiline oksüdatsioon niivõrd raskendatud, et lahustamine ta pinnal toimub sama kiirusega kui kihi tekkimine ja kihi paksus enam ei muutu.

Anoodiline oksüdatsioon on teatud määral vastand harilikule galvaanilisele katmisele. Kuna galvaanilisel katmisel kiht tekib katoodi pinnal, kusjuures eseme paksus kasvab, tekib ja kasvab anoodilisel oksüdatsioonil kiht pinnalt sissepoole. Murdosa põhimaterjalist muutub oksüüdiks. Anoodilisel oksüdatsioonil on ese lülitatud anoodina. Algul kasvab oksüdeeritava plaadi paksus, sest et tekivad oksüüd vajab rohkem ruumi. Järgnevalt aga hakkab oksüüdikiht sissepoole kasvama.

Oksüüdikiht tekib täitsa rööbiti pealispinnale, ta on põhimaterjaliga täieliselt kokku kasvanud. Isegi tugevama paindumisel ei kuku kiht iial ära, ka siis mitte, kui ta oma enormse tugevuse tõttu rebeneks.

Kirjeldatud kombinatsioon anoodilisest oksüdatsioonist koos keemilise lahustamisega annab poorse kihi. Seepärast omab elektrolüüt ja sellega koos vool alati juurepääsu metallile ja võimaldab paksema kihi ülesehitamist. Sel teel saavutatud kihi paksus on umbes 0,02 mm, s. o. ca 600 korda paksem kui loomulik oksüüdikiht. Kihi elektrijuhtivus on kihi poorsusest, väikesel poorsustastmel on elektrijuhtivus väike, seetõttu koondub kihis suur potentsiaalide vahe (12 kuni 70 v), mis on seoses suure soojenemisega ja kihi vananemisega. Vananemise tõttu, mille keemiline iseloom ei ole veel täieliselt selgitatud, omandab kiht tunduva kõvaduse.

Seega on saavutatud kaks sihti: kiht on paksem ja tugevam kui loomulik oksüüdikiht, aga ta on ka veel poorne. Viimase kõrvaldamiseks kasutatakse mitmeid võtteid; eset võib kohe pärast oksüdeerimist imbutada neutraalsete orgaaniliste ainetega, kihti võib keevas vees viia tursumisele, võib aga ka käsitada bikromaatlahusega, kusjuu-

res poorides tekib püsiv alumiiniumkromaat, mis nad suleb. Viimasel ajal kasutatakse selleks vesiklaaslahust, milles oksüdeeritud plaadid hoitakse.

Sellest on näha, et eloksaalmeetodil saadud korrosiooni kaitse on täieline ainult pärast pooride täielist sulgemist.

Anoodiliseks oksüdatsiooniks on soovitatud mitmeid elektrolüüdi lahuseid. Tänapäev kasutatakse kroomhappe-, oblikhappe- ja väävelhappe lahuseid. Katoodina kasutatakse grafiiti.

Esmakordselt kasutasid kroomhappe menetlust inglased *B e n g o u g h* ja *S t u a r t* duuralumiiniumi juures. Nad kasutasid 3% kroomhappelahust, mis on väävelhappevaba ega sisalda üldse sulfaatioone. Puhastatud alumiiniumese asetatakse anoodina lahusesse. Temperatuur on 40° C ja pinget tõstetakse 0 kuni 50 voldini. Seda menetlust kasutati palju, kuid ta puuduseks oli õhuke oksüüdikiht, seepärast kaeti ta veel õhukese rasva- või värvikihiga. Kombineeritud süsteem värvainest, rasvast ja oksüüdist andis häid tulemusi. Sellise kaitsekihi värv oli hall.

Oksaalhappe meetod kasutab lahust, kus on 3% oksaalhapet ja 0,1% kroomhapet. Oksaalhappe taandab kroomhappe ja tekivad kahevalentne kroomioon annab lahusele purpurpunase värvi (kroomoksalaat). Sellise kaitsekihi värv on kollane kuni hall. Seda meetodit kasutatakse peamiselt Jaapanis ja Saksamaal.

Ameerika Ühendriikides kasutatakse rohkem väävelhappe meetodit. Elektrolüüdilahuse kontsentratsioon on 7 kuni 60% väävelhapet, temperatuur harilikult 15—30° C. Kestvus 10 kuni 15 minutit. Sellised oksüüdikihid on valged, väga poorsed ja lasevad end hästi värvida.

Olen kasutanud mitmeid oksüdeerimislahuseid. Minu seniste kogemuste põhjal andis rahuldavaid tulemusi järgnev käsitusviis. Loomulikult täiendavad uurimised jätkuvad.

Oksüdatsiooni praktiline läbiviimine koosneb üldjoontes järgmistest punktidest:

1. Rasva ja mustuse eraldamine esemelt bensiiniga, bensooliga või viini lubjaga.
2. Esemel jääk kinnitamine alumiiniumist toe külge, sest vähimalgi eseme nihkumisel võib kontakt vooluga katkeda.
3. Selliselt kinnitatud eseme pesemine 15% NaOH-lahusega, või katoodiliselt toimida alkaalses lahuses, millele lisandatud vaske ja tsinksoolaid. Vaske sisaldav alumiiniumsulam pestakse veel lahjendatud salpeeterhappega.
4. Veega loputamine.
5. Esemel riputamine lahusesse.
6. Loputamine pärast oksüdeerimist lahjendatud ammooniumhüdroksüüdilahusega elektrolüüdi jäägi täieliseks kõrvaldamiseks.
7. Värvimine või pooride järeltihendamine.
8. Loputamine veega pärast tihendamist ja kuivatamine.

Oksüdatsioon toimus väävelhappes keskkonnas $KAL(SO_4)_2$ ja K_2SO_4 juuresolekul. Voolutugevus oli 5—14 amperit ruutjalale, pinget 8—20 volti.

Temperatuur 25—30° C. Kestvus üks kuni poolteist tundi. Pärast oksüdeerimist pesin plaadid veega ja kuivatasin. Kastsin 65°-C-lisse vesiklaasilahusesse, mis sisaldas 20 osa vett ühe osa vesiklaasi peale. Pärast seda kastsin lahjendatud äädikhappelahusesse, loputasin veega ja kuivatasin. Poorid suletakse tekkinud SiO₂-ga. Korrosioonikindlust uurisin NaOH- ja HCL-lahustega. Pikeemat aega kestvat korrosioonikindluse uurimist toimetan mereveega ja 3% keedusoolalahusega.

Olulise tähtsusega on lahuse temperatuur, millest oleneb oksüüdikihi tekkimise ja vastavalt sellele ka lagunemise kiirus. Tuleb kontrollida lahuse temperatuuri vastavalt nõudele.

Kui kasutada liig väikest pinget ja voolutiheadust või liig kõrget temperatuuri, tekib tiheda oksüüdikihi asemel piimvalge, kohev kiht, mis laseb end kergesti ära hõõruda ja omab vaevalt-märgatava tugevuse.

Alumiiniumsulameis leiduvad võõrmetallid võivad voolutoimel lahustuda, seetõttu tekib vähema kõvadusega ja tihedusega kiht.

Vaske ja tsinki sisaldavate sulamite juures võib saavutada veel korralikke oksüüdikihte kuni 20% kogu võõrmetalli sisaldavuseni. Ränisulamid annavad tiheda oksüüdikihi kuni 15% räni sisaldavuseni.

Ei ole võimalik oksüdeerida võõrmetalliga joodetud või needitud alumiiniumesemeid. Vool lahustab neist kohtadest võõrmetalli, selle asemel et tekitada oksüüdikihti.

Oksüüdikiht on puht-mineraalse iseloomuga ja koosneb puhtast, vähem või rohkem vett sisaldavast alumiiniumoksüüdist. Oksüüdikihti on uuritud röntgenikiirtega, kusjuures ei ole leitud mingit kristalset struktuuri, — kiht näib olevat amorfne. Väikesed kihis leiduvad vee jäljed hoiakse seal puht-adsorptiivselt ja seal ei leidu mingit alumiiniumhüdrosüüdi. Kui kihti teatud meetodi järele käsitada, võib teda osaliselt kristalliseks monohüdraadiks muuta, sellega kasvab elektriline ja mehaaniline vastupanuvõime. Elektrolüütiline pinna oksüdatsioon annab nii põhjaliku muudatuse sel viisil käsitatud esemete omadustes, et võiks arvata, et on tegemist mingi teisest materjalist esemega.

Alumiiniumoksüüdi enda värv on täieliselt valge. Värvilised alumiiniumsulamid annavad värvilise oksüüdikihi, näiteks vask- ja ränisulamid annavad sinakas-halli oksüüdikihi ja järgneval värvimisel alati seguvärve.

Korrosiooni kindluse uurimiseks kasutatakse ka siin tuntud soola pihustamismeetodit, mille puhul alumiiniumi reageerimisvõime pihustatud soolaga on väga suur. Kuna puhas alumiinium ja enamus ta sulameid mõne tunni järele kattub limasarnase korrosioonikihiga, võivad oksüdeeritud ja järeltihendatud proovid sellele meetodile vastu pidada, ilma et korrosiooni tundemärke oleks esile tulnud.

Eelpoolmainitud oksüüdikelme adsorbeerivat omadust kasutatakse kihi värvimiseks. Värvid ei jää mitte ainult pinnale, vaid nad tungivad tänu peeneile pooridele ja kanaleile läbi kogu oksüüdikihi. Värvainete sügavas sissetungimises ja oksüüdi-

kihi tugevuses seisab selle pinna väärastamisprotsessi kasu, kuna teised metallvärvimised peagu alati annavad õige õhukesed pinnapealsed, mitte-korrosioonikindlad ja kergesti ärarebitavad kihid.

Värvimiseks võib kasutada esijoones alisariinrea peitsvärvaineid, sest need annavad koos alumiiniumoksüüdiga tuntud värvlakke. Need värvid on enam-vähem valguskindlad. Värvimissügavus on suurim, kui kihid on veel märjad. Kuivatamisel ja seismisel väheneb adsorptsioonivõime.

Värviintensiivsus oleneb ühelt poolt oksüüdikihi paksusest, teisalt värvimislahuse temperatuurist, värvimise kestvusest, võõrmetalli iseloomust ja lõppeks elektrolüüdist endast. Mida tugevamad on tekitatud oksüüdikihid ja värvimislahused, seda intensiivsemaid värve võib saada. Värvid lasevad end täieliselt segada, nii et värvimisi võib läbi viia igas varjundis.

Oksüüdikihi kõvadus.

Kõvadus oleneb oksüüdikihi valmistamisviisist ja põhimaterjalist. Ta on väga lähedane kristalliinsele alumiiniumoksüüdile: rubiinile ja safiirile. Mohsi skaala järele on oksüüdikihi kõvadus 7—9. Kõvaduse määramine ei ole mitte lihtne, sest et samaaegse kihi lahustumisega jääb pealmine kiht veidi kohevaks ja on kergemini eraldatav kui seesmine kiht. Tugevaim kiht on kõige viimaks moodustatud kiht, see kiht, mis on otsest alumiiniumi pinna vastas. Järgmine tabel annab rea väärtusi kriimustustugevuse kohta.

Materjal	Suhteline kriimustustugevus
Puhas alumiinium	80
Habemenoatera	1550
Klaas	2000
Elektrolüütiline kroom	3100
Väline oksüüdikiht	140
Keskmine „	3000
Seesmine „	5000

Oksüüdikihi vastupanu mehaanilistele kulumistele on väga suure tähtsusega. Ameeriklased on oksüüdikihi kvantitatiivse kulumise määranud katseliselt, kasutades selleks roteerivat ratas, mis kihi maha kustutab. Vastupidavust mõõdetakse tiirude arvust, mida ratas peab tegema, et oksüüdikihti täieliselt maha kustutada. Alljärgnev tabel annab andmeid ühe katse seeria kohta.

Oksüüdikihi paksus tollides	Ratta tiirude arv
0,00011	15
0,00019	95
0,00031	268
0,00037	365
0,00074	2563
0,00148	7061

Oksüüdikihid on väga temperatuurikindlad ega muuda oma konstitutsiooni kuumutamisel kuni 400°-ni. See on maksev värvimata oksüüdikihtide kohta, sest aniliinvärvid on piiratud temperatuuripüsivusega. Samuti väärib esiletõstmist soojuskiirgus. Jahtumiskiirust on määratud mitmesuguste alumiiniumesemetega. Elokseeritud alumiiniumes-

jahtub tunduvalt kiiremini kui puhtast alumiiniumist ese.

Nagu loomulikud mineraalid, nii on ka anoodiliselt tekitatud oksüüdikihid heade dielektriliste omadustega, kui nad on hästi kuivatatud ja pooridevabad. Parimaid tulemusi annab jälle puhas alumiinium, kuna sulamite juures koosseisu homogeensus on määrava tähtsusega. Oksüüdkelme imbutamisega kasvab isoleerimisomadus, mis võib tõusta kuni 2000-voldilise vastupidavuseni, sõltuvalt kihi paksusest.

Üldiselt leidub kirjanduses oksüüdikihi tugevuse ja elektriliste omaduste kohta erinevaid andmeid, mis on seletatavad erinevate elektrolüüdlahuste tarvitamisega ja voolutihedusega, peamiselt aga alumiiniumi koostisest.

Kuidas muutuvad põhimaterjali omadused oksüdeeritud esemele? Tõmbetugevus jääb muutmatuks, paisumine läheb tagasi, nagu seda võib eeldadagi. Oksüüdkelme elastsus oleneb ta tugevusest ja valmistamisprotsessist ning sulami koostisest. Üldiselt ei või sellega arvestada, et pärast oksüdeerimist esemega suuri deformatsioone ette võtta, seepärast peab püüdma oksüdeerida valmisesemeid.

Meie kodumaal, kus alumiiniumesemed on tunginud igasse kodusse, oleks mõeldav mainitud menetlusega osaline esemete pinnavääristamine. Suurema tähtsuse omab alumiinium ja ta sulam duuralumiiniumlennukite tööstuses, kus iseäranis olulised on korrosioonikindlad alumiiniumpinnad (vesilennukid). Oleks tervitatav nähtus, kui kodumaa alumiiniumitööstus hakkaks kasutama alumiiniumpinna vääristamist anoodilise oksüdatsiooni näol.

Tallinna Tehnikainstituudi füüsikalise keemia laboratooriumis on hakatudki tegelema alumiiniumi anoodilise oksüdatsiooniga. Käesolevas kirjutuses ei ole võimalik anda katse tulemusi, kuna

kogutud materjal on liig väike. Mainida võiks ehk seda, et töösiht on järgmine: püüda võimalikult reprodutseerida neid andmeid, mis viivad korraliku kaitsekihini. Püüda leida mugav ja lihtne meetod kaitsekihtide kaitsevõime määramiseks. Püüda uurida mitmesuguseid mõjusid kaitsekihtide tekkimisel. Uurida kaitsekihi tekkimismehhanismi ja kaitsekihi struktuuri, — viimase ülesande läbiviimiseks kasutada juba X-kiirte aparatuuri.

Tallinna Tehnikainstituudi Füüsikalise Keemia Laboratoorium.

A. TROFIMOV: ANODISCHE OXYDATION VON ALUMINIUM.

Der Verfasser schildert in kurzen Zügen die Begriffe und Verfahren der anodischen Oxydation von Aluminium und seinen Legierungen. Die durch anodische Oxydation entstandene Oxydschicht ist ca. 600 × dicker als bei der gewöhnlichen Luftoxydation, und erteilt auf diese Weise den betreffenden Aluminiumteilen einen grösseren Korrosionsschutz und höhere Widerstandsfähigkeit gegen die mechanische Abnutzung.

Als Oxydationsbäder werden hauptsächlich Schwefelsäure-, Oxalsäure- und Chromsäurelösungen benutzt. Badtemperatur, Stromspannung, Stromdichte und Behandlungsdauer haben sehr verschiedene Werte, abhängig von der Badzusammensetzung.

Der durch die Eloxalschicht bewirkte Korrosionsschutz ist nur nach einer nachträglichen Porenschliessung vollkommen. Infolge ihrer Porosität ist die Oxydschicht, wenn sie nicht nachgedichtet worden ist, saugfähig und kann deshalb gefärbt werden.

Die Härte der Oxydschicht ist annähernd diejenige von Korund, nach der Mohs'schen Skala beträgt sie 7—9. Es werden Versuchsdaten über die Härteprüfung gebracht. Zu merken wäre die hohe Isolierfähigkeit solcher Aluminiumoxydschichten gegen elektrische Spannungen bis 2000 Volt.

Aller Voraussicht nach dürften sich noch weite Anwendungsgebiete für anodisch oxydiertes Aluminium ergeben.

Zum Schluss referiert der Verfasser über die Arbeitsziele in Betreff der anodischen Oxydation von Aluminium im Technischen Institut in Tallinn — Estland.

Tihedusest ja erikaalust.

Mag. K. Ivask.

Aine teatud füüsikalist omadust iseloomustab suurus, mida füüsika nimetab aine tiheduseks. Siisulise sama suurust nimetatakse veel teise — erikaalu — nimetusega. Kahe eritermini olemasolu õigustatakse sellega, et näit. tiheduse puhul aine teatud füüsikalist omadust iseloomustav suurus mõõdetakse n.-ö. otseselt täpselt defineeritud tihedusühikuga, kuna e r i k a a l aga võrdleb aine tihedust mingi teise aine (harilikult vee) tihedusega. Seejuures see võrdluse aluseks valitud tihedus võib olla võrdne tihedusühikule, võib aga ka arvuliselt sellest erineda, nii kuidas see praktikas on leitud mugavam. Esimesel juhul tihedused ja erikaalud arvuliselt oleksid võrdsed, ja ühele neist ta olemasolu õigustamiseks ei näi olevat isegi praktilist alust ega tarvidust. Kõigil teistel juhtudel tiheduse ja erikaalu vastavad arvulised suurused ei saa olla võrdsed, mistõttu siis ka erinimeused oleksid oma kohal. Ise-küsimus sel puhul

on, kas on üldse vaja aine tihedust võrrelda mingi teise, tihedusühikust arvuliselt erineva tihedusega. Praegu aga on olukord selline, et mõlemad need terminid esinevad niihästi teaduslikus kui ka tehnilises kirjanduses ja seejuures sageli ja väga sageli sünonüümses, teineteist katvas mõttes. Tegelikult on mõlemad terminid tarvilised, kui nende rakendamisel väljuda kindlast alusest. Meie õli-tööstuse arenguga kasvab nende hulk, kel tuleb neid mõisteid rakendada. Oleks vajaline, et see toimuks juba algusest peale kindlal ja loogilisel alusel. Sel puhul poleks üleliigne vastava käsitelu meeletuletus füüsikast.

T i h e d u s. Füüsika näitab, et keha massi määrab ta maht, millele mass on proportsionaalne. Kuid samas lisatakse, et sama keha mass teisalt oleneb ainest, ollusest, millest antud keha koosneb. Sellest järeldatakse, et aine omab mingit erilist omadust, mida iseloomustab eri-liiki füüsi-

kaline suurus, suurus, mida füüsika nimetabki aine tiheduseks ja mida ta kogemuste järele eeldab võrdelisena massile m antud mahu v korral ja pöördvõrdelisena mahule v antud massi m puhul. Mõõtühikuks seejuures võib olla mingi vabalt valitud aine tihedus. Aine tiheduse arvuline suurus δ avaldub seega valemis:

$$\delta = C \frac{m}{v}, \quad (1)$$

s. t. massi jagatises mahule. C on kordaja ja ta arvuline suurus oleneb vaid valemis esindatud suuruste mõõtühikuist, millede valik on täiesti vaba. Tihedusühiku enese leiame valemist sel teel, kui avaldatud suuruste asemele asetame nende ühikud. Sel puhul:

$$\delta = \frac{m}{n}, \quad (2)$$

mis ütleb, et tihedusühikuks ei saa ega või olla ükskõik millise aine tihedus, vaid ainult säärase aine tihedus, mille massühikule võrdne mass omab mahtühikule võrdse mahu. Aine, mille tihedust tuleb arvestada tihedusühikuna või, teisiti öeldes, tihedusühik määratakse mass- ja mahtühiku suhtega.

Teadusliku massühikuna on leidnud üldtunnustamist gramm (g), mahtühikuna — säärane maht, mille omab massühikule, grammile, võrdne $+4^\circ C$ -lise puhta vee (H_2O) mass. Sääraselt defineeritud mahtu on nimetatud kuupsentimeetriks (sm^3 , cm^3 , ccm) ja viimasel ajal milliliitriks (ml), kuna kuupsentimeeter loogiliselt tähendab ju pikkusühiku sentimeetri alusel seisnevat mahtu. Seega siis:

$$\begin{aligned} \text{tihedusühik} &= +4^\circ C\text{-lise vee tihedusele} = 1 \frac{g}{ml} = \\ &= 0,999972 \frac{g}{cm^3}, \end{aligned}$$

1 ml $+4^\circ C$ puhast vett „kaalub“ (omab massi) 1 g,

1 cm^3 $+4^\circ C$ puhast vett „kaalub“ (omab massi) 0,999972 g.

Kui valemis (2) $v=1$, siis $\delta=m$, s. t. aine tihedust mõõdab ta milliliitri mass (g). Sellest tuleb tiheduse lühim definitsioon: aine tihedus on ta milliliitri mass. Tihedus on nimeline arv $\left(\frac{g}{ml}\right)$, ta peab kandma oma ühiku nimetust. Sõna „tihedus t° “ üksi ei ütle midagi ja on ebamäärane, sest ta ei määra oma mõõtühikut. Edasi tuleks tegelikkuses vahet teha tiheduse ja „tihedus õhus“ vahel, millist viimast suurust mõõdab milliliitri mass õhulises keskkonnas. Tegelikul määramisel ongi olukord praktiliselt selline, et otseselt mõõdetakse vaid aine tihedus õhus, tihedus saadakse sellest kaudselt, teatud arvutustehingu, massi kaalu kao arvestuse abil õhulises keskkonnas.

Olgu aine ml massi kaal õhus $W' = \delta' g/ml$ temp. t .
Sama „ „ „ „ õhuta $W = \delta$ „ „
Kaaluvihtide aine tihedus Δ „ „
Laboratooriumi õhu tihedus s „ „

Siis teatavasti

$$W = W' + \frac{sW'}{\delta'} - \frac{sW'}{\Delta}$$

või

$$W' - \frac{sW'}{\Delta} = W - \frac{sW'}{\delta'}$$

$$W' \left(1 - \frac{s}{\Delta}\right) = W - \frac{sW'}{\delta'}$$

kuna $W = \delta$ ja $W' = \delta'$, siis

$$\delta' \left(1 - \frac{s}{\Delta}\right) = \delta - \frac{s\delta'}{\delta'} = \delta - s;$$

kust

$$\delta = \delta' \left(1 - \frac{s}{\Delta}\right) + s = \delta' + s - \frac{s\delta'}{\Delta}$$

$$\delta = \delta' + s \left(1 - \frac{\delta'}{\Delta}\right). \quad (3)$$

Keskmise relatiivse niiskusega (50%) õhk töötamistingimusi (s. t. toatemp. ja norm. rõhumi) omab ligikaudu tiheduse 0,0012 g/ml, valgevasksed vihid — 8,4 g/ml. Siis

$$\delta = \delta' - 0,000143\delta' + 0,0012. \quad (4)$$

Valemile (4) vastavad parandused on esitatud tabelis 1.

Tabel 1.

Tihedus õhus	Parandus tiheduse saamiseks
0,42—1,05	+0,0011
1,06—1,75	+0,0010
1,76—2,45	+0,0009

Parandused on arvuliselt väga lihtsad ja neid võib raskusteta meeles pidada.

Erikaal. Kui valemis (1) m ja v avaldada mingis vabalt valitud ühikuis, s. t. võttes $m=1$ ja $v=1$, siis

$$\delta = C \quad (5)$$

ja kordaja C sel juhul väljendab tihedusühikute arvu antud aine tiheduses või

$$C = \frac{\text{aine tihedus}}{\text{tihedusühik}}$$

Kordaja C omab siin tähenduse, mida väljendatakse erikaalu mõistega. Kuna C oleneb vaid valitud ühikuist, nende valik aga omakorda pole millegagi piiratud, siis on erikaalu maksvusala õieti lai ja, võiks öelda, isegi piiritu. Murru nimetajas esinev tihedusühik (võrdleva aine tihedus) ei ole defineeritav ja on seega vabalt valitav kas harjumuse, praktilise mugavuse või mõnelt muult seisukohalt. Praktilist kasutamist leiab siiski vaid vee tihedus väga mitmesuguseil temperatuuril ($^\circ C$ ja $^\circ F$). Aine erikaal mõõdab seega suhet aine tiheduse t_1° -il ja vee tiheduse t_2° -il vahel, mis on identne aine massi suhtega mingis mahus ja mingil temp. t_1 , vee massile samas mahus ja mingil temp. t_2 .

$$\text{Aine erikaal} = \frac{\text{aine tihedus temp. } t_1}{\text{vee tihedus temp. } t_2}$$

Kuna erikaalu mõiste on kujunenud seega õige venivaks, siis ta täpseks mõistmiseks on oluline, et ta oleks täpselt väljendatud ja tähistatud. Juba väljakujunenud ja üldist kasutamist leidnud sümbol „erikaal d_{t_1/t_2} “ on küllalt lühike ja täpne:

Tabel 2. Erikaalud d_{t_1/t_2} ja nende parandused erikaalu $d_{15^\circ/15^\circ C}$ saamiseks.

$d_{15^\circ/15^\circ C}$	$d_{15^\circ/4^\circ C}$	Parand. 10^{-4}	$d_{20^\circ/20^\circ C}$	Parand. 10^{-4}	$d_{20^\circ/4^\circ C}$	Parand. 10^{-4}
0,7000	0,6994	- 6	0,7005	+ 5	0,6993	- 7
0,8000	0,7993	- 7	0,8005	+ 5	0,7992	- 8
0,9000	0,8992	- 8	0,9006	+ 6	0,8991	- 9
1,0000	0,9991	- 9	1,0007	+ 7	0,9990	-10
1,1000	1,0990	-10	1,1007	+ 7	1,0989	-11
1,5000	1,4986	-14	1,5010	+10	1,4984	-16

t_2 määrab võrdleva vee tiheduse, t_1 — võrreldava tiheduse soovitud temp. ja suhe t_1/t_2 näitab, et tegemist on erikaaluga. Sellest tähistusviisist tuleks vaid igal juhul kinni pidada.

Erikaalu määramisel praktiliselt kas pükno-meetril, Mohr-Westphali kaalul või areomeetril leitakse otseselt, nagu tiheduse puhulgi, aine „erikaal õhus“ — massi kaalude suhe õhus („ d'_{t_1/t_2} õhus“), millest aine iseloomustamiseks sageli piisabki. Erikaal, masside suhtena, saadakse sellest jällegi vastava paranduse sooritamisel. Vastav valem lõppkujul on:

$d_{t_1/t_2} = d'_{t_1/t_2} - 0,0012(d'_{t_1/t_2} - 1)$, (6)
mis lihtsal viisil tuleb kaalumistulemuste arvutusest õhkvabale ruumile. Parandusliikme — $[0,0012(d'_{t_1/t_2} - 1)]$ väärtus, nagu kerge on näha, on positiivne erikaalude puhul alla 1 ja negatiivne, kui tegemist on erikaaludega üle 1.

Ülaltoodud üldsõnaliste ridadega on tahetud teritada nende tähelepanu, kel on tegemist tihedusega ja erikaaluga või koguni nende mõistete määritlemisega. Kui sageli neid mõisteid tarvita- takse sünonüümses mõttes, siis eeltoodust peaks selguma, et see on väär isegi sel juhul, kui nad arvuliselt on võrdsed. Eriti tuleks hoiduda tiheduse mõiste venitamisest. Sest tihedus, mõõtes aine omadust otseselt üldtunnustatud põhiühikuis $\frac{g}{ml}$, annab hoopis väärtuslikumaid andmeid kui seda suudab erikaal. Esimesel ülemaailmsel maa- öli-kongressil Londonis 1933. a. V. Stott'ilt (World Petroleum Congress. London 1933. Pro- ceedings Vol. II. P. 880) peale üksikasjalist olu- korra selgitamist tehti ettepanek loobuda üldse erikaalust ja jääda ainult ühe väljenduse, tiheduse

$\left(\frac{g}{ml}\right)$ juure, võttes rahvusvaheliseks määramise temperatuuriks $+20^\circ C$ (International Tempera- ture Scale). Seda ettepanekut olid juba tunnusta- nud säärased autoriteedid nagu The International Critical Tables ja The International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. Seda ettepanekut saab vaid tõsiselt pooldada, kuna see tähendaks suurt sammu edasi ühikute ühtlustamise suunas.

Meie ametlik asjaomane definitsioon bensii- nide määritlemisel (RT 24, 1937, art. 201), kus muuseas „tihedus“ esitatud väljenduses pole oma kohal ja kus teda tuleb mõista erikaaluna, kirjutab ette $+15^\circ/15^\circ C$. Peab ütleva, et sääraste temp. valikuga oleme astunud sammu tagasi minevikku ja selle nõude täitmine tänapäev on küllaltki tüli- kas. Euroopas on peagu üldiselt maksvusel $d_{20/4^\circ C}$ ja sellele vastavalt on kaliibritud ka mõöduriistad. Töötada nendega meie oma tingi- musis muidugi saame, kuigi lõpptulemus saabub alles arvutusest. (Tabel 2.) Tahaks loota, et lähedalseisjad asja sobival võimalusel viimistlevad ühtlustamise ja tööle lähenemise suunas.

DIE REAKTION DES MINERALBESTANDTEILES BEI DER KALORIMETRISCHEN VERBRENNUNG DES BRENNSCHIEFERS.

K. LUTS.

Es wird untersucht die Wärmereaktion des Mineral- bestandteiles bei der kalorimetrischen Verbrennung des Brennschiefers und der Beweis erbracht, dass die ent- sprechende Korrektur zum Verbrennungswert in den Grenzen der Versuchsfehler bleibt und nicht zu berück- sichtigen ist.

Mineraalosa reaktsioon põlevkivi kalorimeetrisel põletamisel.

K. Luts. Esimene Eesti Põlevkivitööstus.

Mõni aasta tagasi oli minu poolt tehtud ette- panek arvutada aegumata põlevkivi kütteväärtust ja põlemissoojust põlevkivis leiduva orgaanilise olluse hulga järgi, $Q = aQ_0$, kusjuures aluseks jäi puhtorgaanilise aine põlemissoojus 8900 kal/g ehk kütteväärtus 8400 kal/g. Selle väite aluseks oli veendumus, et mineraalosa soojuslik reakt- sioon põlemise ajal on hoopis väike ja et teda võib selle tõttu ignoreerida. Et nimetatud reakt- sioon pidi olema tõesti väike, võis järeldada hul- galistest põlevkivi põletamistest kalorimeetriga, kus alati esines kindel proportsionaalsus aine kütteväärtuse ja orgaanilise osa hulga vahel. Pro- portsionaalsus osutus isegi nii kaugele ulatuvaks,

et minu raamatus „Der estländische Brennschie- fer — Kukersit“ on tehtud ettepanek kontrollida tuha hulka põlevkivis kalorimeetrisel põletamise kaudu, arvutades tuha hulka tagasi sama valemiga kaudu, teda vaid teisiti lahendades: tuha hul- ga $\% = 100 - \frac{Q \cdot 100}{8900}$. Käesoleval aastal ilmus aga

niihästi „Tehnika Teatajas“ kui ka saksa ajakir- jas „Brennstoff-Chemie“ E. Pezoldilt artikkel, milles ta vastu vaidleb võimalusele määrata kütte- väärtust proportsionaalsuse põhimõtte järele. Oma vastuväite aluseks nimetab ta kõigepealt vahe- sid, mis pidavat tekkima kalorimeetris siis, kui

otsitakse puhtaine põlemissoojust tuharikkas või tuhavabas aines. Lahkumineku pidavat ulatuma kuni 10%, vastavalt sellele, kas põlevkivi oli põletatud suurema või vähema tuhasisaldusega. Tõenduseks on antud vihje minu raamatule. Järele vaadates seda vihjet leheküljelt 49 selgub aga, et E. Pezold on oma vihjega eksinud. Minu raamatu mainitud kohas leidub küll tõesti kaks lahtrit arve, millest üks sisaldab suuremaid põlemissoojuse arve kui teine, kuid need pole mitte kaks iseseisvat määramiste rida, vaid esimene lahter sisaldab põlemissoojusi tuhka sisaldavate ainete kohta, kuna teine lahter annab üles põlemissoojused, mis on arvatud samade ainete puhtorgaanilise osa kohta. Et esimese lahtri ained sisaldavad tuhka 9—16%, siis muidugi teise rea põlemissoojuste arvud on neist sama protsendi võrra kõrgemad. E. Pezold pole aga süvenenud arvude tähendusse ja sellest on tal viga tekkinud. Teine suurem osa E. Pezoldi väiteist on reaktsioonide loetelu, mis võiksid mineraalosas ette tulla, ja lõppjärelus, et peab olema tugev positiivne reaktsiooni soojus.

Selle vaidluse puhul ärkas minus aga huvi mineraalosa reaktsiooni soojushulka otseselt mõõta. Kahjuks ei ole mineraalosa eraldamine orgaanilisest osast põlevkivis täiuslikult läbiviidav ja nii puudub võimalus mõõta reaktsiooni soojust looduslikul põlevkivil. Tuli leppida reaktsiooni mõõtmisega kunstlikult valmistatud mineraalsegule. Mineraalosa valmistati marmorist, püriidist, liivast ja savist kokku segades sellises hulgas, et koostis vastas põlevkivi keskmisele mineraalosa koostisele, nagu see on avaldatud minu raamatus lk. 37.¹⁾ Sellise kunstliku seguga oleme varem juba hea menuga analüüsinud põlevkivi mineraalosas toimuvate reaktsioonide käiku tuhastamise ajal.

Reaktsiooni soojuse mõõtmiseks lisati kunstlikule mineraalsegule juure parafiinõli ja põletati siis kalorimeetris. Tulemused olid aga kõikumavad: leiti —11; —73; —126 kal/g mineraalaine kohta, olenedes võetud parafiinõli hulgast. Igatahes olid kõik saadud arvud negatiivsed ja mitte positiivsed, nagu E. Pezold kinnitas. Nende eelkatsete järgi võeti käsile teine määramise viis. Nimelt katsuti põlemiseks võetavat abiainet kombineerida kahest aineist, parafiinõlist ja bensoehappest, milledest ühel on põlemissoojus kõrgem kui põlevkivi puhtorgaanilisel osal, kuna teisel see on madalam. Sel teel oli võimalus saada süütesegu põlemissoojusega 8700 kal, mis vastab ligikaudu põlevkivi puhtaine omale — 8900 kal. Kui nüüd selle seguga mineraalmassi uuesti mitu korda põletati, ilmnesid õige stabiilsed arvud: —24; —27; —21 kal/g.

Nende arvude kohta peab märkima järgmist. Arvude suurus on korrektureeritud, mida on vaja teha kalorimeetrisel põletamisel. Iga kord kui meie laboratooriumis on põletatud õlisid, rikastatud põlevkivi ja muud, on tiigli seintel olnud näha kergelt tahmakihti. Oleme siis tiiglit uuesti

kuumutanud ja tiigli kaalukadu alati arvanud süsinikuks, millele vastavalt ka iga milligrammi kuumutuskadu kohta oleme teinud korrektureeri 8 kal. Samuti talitasime mineraalosa reaktsiooni juures. Kui aga oletada, et kaalukadu tiigli kuumutamisel tekib mitte tiiglisest jäävast tahmast, vaid põlemata marmorist viimaste osakeste dissotsiatsioonist, siis reaktsiooni soojus tuhal osutub negatiivselt veel suuremaks ja keskmine ülalnimetatud kolmest arvust on siis —76 kal. Arvame aga, et esimene võte on siiski õigem ja et reaktsiooni soojus on mitte suurem kui —24 kal/g. Praegu kestavad korrektureeri iseloomu kohta veel uurimised.

Seadnud üles selle arvu, tuletame veel kord meeles, et see on saadud kunstlikul segul ja et loodusliku põlevkivi mineraalosa käsitades arv võib veidi muutuda. Edasi on vaja teha veel üks märkus. Kuigi meie põletamine andis kolm omavahel väga hästi ühtuvat arvu, siiski oleks ekslik kinnitada, et just see arv ongi kindel mineraalosa reaktsiooni määr. Asi on nimelt see, et reaktsiooni soojus ei ole mitte jääv konstantne suurus, vaid muutub põletamistingimuste kohaselt. Seepärast oligi just põletisaineks valitud segu, mille põlemissoojus vastaks põlevkivi orgaanilise osa põlemissoojusele. Kui aga võtta suuremate kaloriga põletamisaine, võib saada teisigi arve, nagu leidsime eelkatses. Mineraalosa reaktsiooni mõjutab ju tugevasti peale kaltsiumkarbonaadi dissotsiatsiooni veel positiivne tuhas toimuva kipsi tekkimine. See toimub kaltsiumkarbonaadist ja püriidist valemi järgi

$$2 \text{FeS}_2 + 4 \text{CaCO}_3 + 150 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CaSO}_4 + 4\text{CO}_2.$$

Mainitud reaktsioon ei toimu aga kunagi täieliselt. Et selles veenduda, on vaja vaid määrata tegelik kipsi hulk tuhas pärast põlevkivi tuhastamist tiiglis. Leiame igakord uue hulga kipsi tuhas selle järgi, kas kuumutasime põlevkivi sügavas või lamedas tiiglis; kas oli võetud 0,5 või 1 g ainet; kas toimetati kuumutamist järsult kuuma leegiga ja kiiresti või pikaldaselt; kas oli tarvilisel Bunseni tuli või lõõststuli; kas lasti tuhka sulada šlakiks või mitte; kas oli võetud plaatina- või portselantiigel. Kõik talitused, mis kiirendavad põlemisprotsessi, vähendavad kipsi arvu tuhas. Selle eest aga suureneb tuhas lendu minev väävlühk SO₂ kujul. Kiiresti tuhka läbitavad SO₂- või SO₃-aurud ei suuda lühiajalisel kokkupuutel kaltsiumkarbonaadiga lõplikult läbi reageeruda ja SO₂ pääseb õhku või, kalorimeetrisel põletamisel korral, pommi hapnikku ja sealt edasi kalorimeetrisse valatud vette, kus teda leitakse ja tiitritakse kui väävelhapet. Et pommi vees leidub väävelhapet, on väljaspool kahtlust. Iga väävelhappe osake tähendab aga kipsi tekkimiseks kaduma läinud SO₂ tuhas ja vähendab ühtlasi ka tuha positiivset soojusreaktsiooni. Neil loetletud põhjusil ongi mineraalosa reaktsioon muutlik ja mitte mõni konstantne arv. Konstantseks muutub ta vast siis, kui kinni pidada ühtlasest põletamistingimusest.

Et tegelikult põlevkivis on umbes 50% tuhka, siis mineraalosa soojuslik reaktsioon 1 g põlevkivi kohta moodustab vaid 12 kalorit.

¹⁾ Segusse võeti marmorit 12 g, püriiti 1,2 g, liiva 3,3 g ja sinisavi 3,6 g.

Kuna leitud reaktsioonil on väike suurus ja ta jääb katsevea piiridesse, siis ei anna vastava korrektoori sisseviimine valemisse märgatavat parremust. On teisi määramise ebatäpsusi, mis seda arvu ületavad.

ÜBER DIE DICHTHE UND DAS SP. GEWICHT.
MAG. K. IVASK.

Es wird eine Übersicht gegeben über die Bedeutung dieser physikalischen Begriffe, nebst deren Anwendung, insbesondere für Chemiker.

Dielektriliste mõõtmiste tähtsus analüütilises praktikas, eriti niiskuse määramisel.

E. Helmer, dipl. ins.-keemik.

Ikka suuremal määral on füüsiko-keemilised mõõtmismeetodid kujunenud väärtuslikeks analüütilises keemias. Küll ei ole suurem osa neist põhimõtteliselt uued, nagu näit. dielektrilise jääva määramine jne., kuid kulus küllalt aega, enne kui nende meetodiline ja aparatiivne areng lubas nende rakendamist praktikas. Üks sääraseist uuemaist meetodeist, mida välismaail alles hiljuti hakati kasutama, on dielektrilise jääva — DK — määramine.

Dielektrilise jääva all mõistetakse suhet mingi ainega (dielektrikumiga) täidetud kondensaatori mahtuvuse ja selle mahtuvuse vahel õhuvabas olekus. Kondensaatori mahtuvus on kõige väiksem, kui tema plaatide vahe on õhuvaba. Tähistame seda õhuvaba kondensaatori mahtuvust K_0 ja mingi ainega täidetud kondensaatori mahtuvust K_m , siis on dielektriline püsiv $DK = K_m/K_0$. Dielektriline püsiv on seega arv, mis väljendab, mitu korda kondensaatori mahtuvus suureneb, kui seda õhu asemel täidetakse mingisuguse ainega.

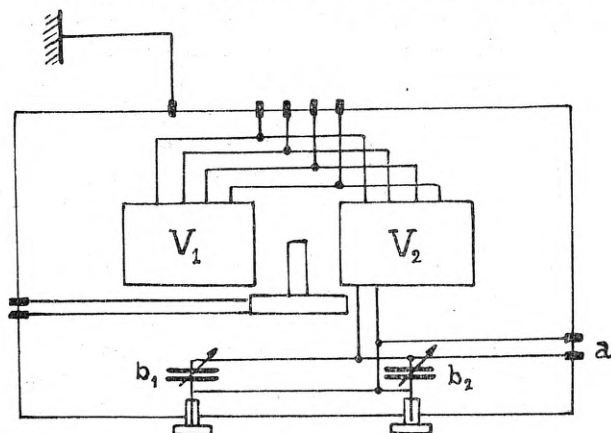
Igale ainele vastab temale iseloomulik DK. DK on palju enam kui teised mõõtavad sõltuv aine molekulaarsest struktuurist. Rohkemtarvitavate ainete DK väärtused kõiguvad 2—80 vahel¹⁾, tahkete amorfsete ainete dielektrilised jäävad 2—5 vahel, kuna gaasidele on see arv päris lähedal 1-le. Temperatuuri koefitsient

$\frac{1}{e} \frac{de}{dt}$ on amorfsete tahkete ainete puhul enamasti positiivne ja 10^{-4} suuruse piires, kuna see enamiku vedelike juures on negatiivne ja 10^{-3} suuruse piires.

Kuigi DK juba iseenesest paljudel juhtudel mingisuguse aine samastamiseks hästi sobib, siis on ta veel väärtuslikum segude analüüsimisel seoses teiste füüsikaliste omadustega nagu näit. keemis- ja sulamistäpiga. DK tähtsus füüsikalise mõõtarnuna seisab selles, et juba vähesed erinevused aine koosseisus muudavad tunduvalt DK suurust. Selle tõttu võib DK määramist lugeda väga sobivaks vahendiks ainete puhtuse kontrollimiseks ja nende muutuste või võltsimiste kindlakstegetemiseks. Sellisena on DK määramine ka juba laialdaselt tarvitamist leidnud ja nimelt eetriliste õlide, taime-, looma-, mineraalõlide ja -rasvade, kõiksuguste lahustusainete, toidu- ja maitseainete

j. t. analüüsis. Samuti on teda juba eduga tarvitatud tööstustes keemiliste ja füüsikaliste protsesside jälgimiseks, nagu näiteks seebistamise, destillatsiooni, rafinatsiooni, ekstraktiooni j. t. protsessidel, mis palju on kaasa aidanud nende protsesside ratsionaalsemaks läbiviimiseks. Edasi olgu veel mainitud kõiksuguste füüsikaliste omaduste ja suuruste määramine DK abil, nagu pulbriosakeste suuruse, ainete veekindluse või nende veeläbistavuse ja paljude teiste omaduste määramine. Lõpuks veel üks sagedamaist määramisist, nimelt niiskuse määramine.

Kõik need määramised DK abil on õigupoolest



Dielkomeetri skeem.

lest kergesti läbiviidavaks muutunud alles peale seda, kui hakati turustama vastavaid aparate. Iseenesest on dielektrilisi mõõtmisi võimalik sooritada Wheatstone'i silla abil, mis teoreetiliselt paistab õige lihtne, praktiliselt aga siiski on kallis keeruline. Seepärast on uuemal ajal konstrueeritud mõõteriistu, mis põhjenevad kahel tähtsamal mõõteviisil kõrgsagedusvõngete abil, ja nimelt resonants- ja interferentsviisil. Järgnevalt on kirjeldatud praegu kõige enam tarvitatud kergestikäsitatav riist, n.-n. dielkomeeter²⁾, mis põhjeneb interferentsviisil.

Terve mõõtesüsteem koosneb kahest võnkeringist (saatjast). Ringi V_1 võnkearv hoitakse kvartsi abil püsiv. Selle ringi võnked annavad ringi V_2 võngetega interferentstooni, mida telefoni või valjuhääldaja abil saab ära kuulata. Kohal a lülitatakse mõõteringi mõõdetav mahtuvus, näit. kondensaator, mis on täidetud teimitava ainega.

¹⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. II. 1932 ff. Intern. Crit. Tabl. VI 83.

²⁾ Valmistaja firma Haardt & Co, Düsseldorf.

Selle läbi muutub selle ringi võnkearv ja ühtlasi ka interferentstooni kõrgus. Kondensaatorite b_1 ja b_2 abil seatakse toon alati samasugusele kõrgusele, kusjuures valitakse madalaim summertoon. Kondensaatorite b_1 ja b_2 mahtuvuse muutus vastab mõõtekondensaatori lisamahtuvusele. Määratava DK väärtus võrdub siis leitud ja õhuvabade kondensaatorite mahtuvuste suhtarvule. Mahtuvuse väärtuste asemel on kondensaatorite mõõtskaaladel tähendatud DK väärtused.

Jämeda kondensaatori b_1 abil on võimalik mõõta kõigi seni praktiliselt ette tulevate ainete dielektrilisi püsivaid. Peenkondensaatoriga b_2 mõõdetakse väikesi vahesid väga täpselt. Riista tundelisus ulatub kuni 0,001 DK ühikuni.



Dielkomeetri üldvaade.

Nagu juba öeldud, saab DK abil määrata niiskust. Kuna vesi omab väga kõrge DK (80), siis on juba niiskuse jäljed DK abil kergesti ja täpselt määratavad. Kui arvesse võtta, et niiskuse määramine harilikul viisil, s. t. kuivatamise teel kõrgema temperatuuri juures, nõuab palju aega ja pealeselle annab tihti ebatäpseid tulemusi, kui kuivatatav aine sisaldab veeaurudega lenduvaid või temperatuuri mõjul muutuvaid ühendusi, siis tuleb kahtlemata eelistada meetodit, mil neid vahesid ei ole, missugusena just võib soovitada dielektrilist niiskuse määramist. Praegu on tarvitusel umbes 7 niiskuse määramise meetodit, mis tõendab, et niiskuse määramine pole sugugi nii lihtne kui ta võibolla paistab. See selgub ka otsekohe, kui heita pilku nendele paljudele viisidele, kuidas vesi võib seotud olla tahke ainega. Bülli järgi võib vesi tahkeis aineis olla seotud järgmiselt:

- I. mehaaniliselt juuresegatud vesi;
- II. tahkeis aineis vabalt liikuv vesi:
 - a) kapillaarvesi,
 - b) tseoliitiline vesi;
- III. „seotud“ vesi:
 1. molekulaarselt seotud:
 - a) adsorbeeritud vesi (kõigil tahkete ainete pindadel),
 - b) seotud vesi (näit. želatiin, jahu),
 - d) hüdraatvesi;
 2. OH-grupina seotud vesi, konstitutsiooni-vesi.

Mõni aasta tagasi lisandus olemasolevaile meetodeile niiskuse määramise meetod DK abil. Alul

katsuti, niiskust määrata otseste dielektriliste mõõtmiste abil, mida mõnedel juhtudel ka veel praegu tarvitatakse, näit. niiskuse määramiseks puudreis³⁾, kuid üldiselt osutus see tee vähetarbekohaseks, kuna tulemused olid väga lahkuminevad. Edusammu selles suhtes tähendas kaudne meetod, analüüsitava aine ekstrahimine dioksaani või n.-n. eksluaanide (dioksaani ja teiste orgaaniliste vedelike segu) abil. Dioksaan (di-*etüleendioksiid*) puhtaimal kujul sulab 11,83° C ja keeb 101,1° C juures. Temal on väga hea määramisvõime, ta seguneb veega igas vähekorras ja tõrjub vett pindadelt eemale, nagu seda esimestena Ebert ja Waldschmidt⁴⁾ kindlaks tegid. Puhta dioksaani DK on 2,227, mis 1,08% veesisaldavuse juures muutub juba 12,5% võrra (2,527). Neil omadusil põhjenebki n.-n. eksluaanmeetod. Selle meetodi järele segatakse teatav hulk analüüsitava aine dioksaaniga või eksluaaniga, mille tagajärjel aines leiduv vesi seguneb sellega. Niiskunud eksluaani DK muutusest leitakse graafika abil aine veesisaldavus. Tingimuseks selle meetodi läbiviimisel on, et eksluaani abil ekstrahitav vesi mitte kõvemalt aine külge ei ole seotud kui see vastab tarvitatud eksluaani ekstrahimisvõimele. Kui eksluaani mõjul peale vee ka veel analüüsitava aine osi lahusesse läheb, siis mõõdetakse eksluaani DK kaks korda ja nimelt pärast aine kuivatamist eksluaaniga ja pärast eksluaani kuivatamist CaCl₂ abil. Selle meetodi abil on paljudel juhtudel niiskuse määramine läbiviidav juba mõne minutiga, mida näit. kuivatamisega kuivatuskapis iialgi ei saavutata. Kuid mitte alati ei ole see meetod nii kergesti läbiviidav. Iseäranis ained, mis sisaldavad kolloidaalselt seotud vett, on raskemini käsitatavad. Autorile oli mõned aastad tagasi Dresdeni ülikooli toiduainete-keemia instituudis ülesandeks tehtud sooritada võrdlevaid niiskuse määramisi marmelaadis, linnastes ja konservspinnatis. Töötades eksluaani meetodi järele, tuli sel juhul analüüsitavaid aineid keeta teatav aeg tagasivoolujahutiga. Katsete varal selgus, et 1/2-tunnilisest keetmisest jätkus vee täieliseks eemaldamiseks analüüsitava aine. Eksluaanina tarvitati puhast dioksaani. Pärast keetmist ja jahtumist lahutati niiskunud dioksaan kurnamise teel ja tarvitati osa sellest DK määramiseks. Analüüsise tulemused on koostatud järgmises tabelis:

Võrdlevad vee sisaldavuse määramised:

Määramise viis	Linna- sed	Marmelaad I	Marmelaad II	Konserv- spinat
Kuivatuskapis	8,09%	—	—	90,75%
Ametlik meetod	—	34,36%	35,25%	—
Pritzkeri järele	—	34,17%	35,89%	89,90%
Eksluaan- meetod	8,07%	34,03%	35,04%	90,57%

Saksa ametlik meetod kirjutab käesoleval juhul ette marmelaadi suhtes ekstrakti määramise püknomeetri abil ja lahustumatute ainete määra-

³⁾ „Wasserbestimmung in Pudern“, Deutsche Parfümerie-Zeitung 1937. Nr. 17, 348.

⁴⁾ Z. physikal. Chemie, Bodensteinfestband, 101, 1931.

mise, millest arvutatakse vee sisaldavus = 100 (ekstrakt + lahustumatu aine). Pritzkeri meetodi järele destilleeritakse teatav hulk ainet tetraklooritaaniga ja vesi mõõdetakse kondensaadis volumetriselt.

Hiljem tehti ka Müncheni ülikooli rakenduskeemia instituudis võrdlevaid niiskuse määramisi, tarvitades neidsamu aineid ja veel teisigi toiduaineid nagu näit. võid. Sealgi saavutati dielektrilise meetodiga väga rahuldavaid tagajärgi.

Nimetamisväärt on veel asjaolu, et niiskuse määramiseks pruunkivis korraldatud võistlusel auhinnati täpsemana, kiireimana ja parimana määramismeetod dielektrilise püsiva abil. On tõenäoline, et see ka põlevkivi puhul osutub otstarbekohaseimaks meetodiks. Sellekohaste katsetega on autor hiljuti alanud.

E. HELMER: BEDEUTUNG DIELEKTRISCHER MESSUNGEN IN DER ANALYTISCHEN PRAXIS, SPEZIELL FÜR DIE WASSERBESTIMMUNG.

Von den in der Praxis immer mehr Eingang findenden physiko-chemischen Messverfahren werden das Prinzip und die Anwendbarkeit dielektrischer Messungen kurz beschrieben. Es wird darauf hingewiesen, dass die Messung der Dielektrizitätskonstante sowohl in der Betriebskontrolle, als auch in der analytischen Praxis bereits ein wertvolles Hilfsmittel geworden ist, seit es handliche Apparate zur Bestimmung derselben gibt. Weiter wird dann die Wirkungsweise eines der gebräuchlichsten Apparate zur Bestimmung der DK, des Dielektrikometers der Firma Haardt & Co, Düsseldorf, beschrieben und die Wasserbestimmung mittels dielektrischer Messungen unter Anführung einiger Versuchsergebnisse näher erörtert.

Keemik õhukaitstes.

Mag. H. Arro, IK, EKS.

Praegusel ajal on kodanikul raske ütelda, kus on sõjakorral hädaohtlikum olla, kas väerindel või tagalas. Lennuk ja sõjagaas on kaks maailmasõja pärandusrelva, ja ilma nendeta ei ole sõjapidamine enam mõeldav. Lennuk võib tungida läbi tihedaimaist kaitsevöödest ja tekitada tagalas sellist hävingut, mis paneb tõsiselt mõtlema. Ta võib hävitada meid, meie perekonnanliikmed, vara ja väärtused, mis meie riigile olulise tähtsusega.

Õhukallaletungide mõju on võimalik vähendada hästikorraldatud kaitse abil. Selle kaitse teostajaiks on tagalas kodanikud. Sõjaväest vaevalt jätkub kõikjale. Ei tohi unustada, et õhukallaletung süütepommidega, mürkaineiga (sõjagaas) ja aeropisikuiga on kardetav peaaegselt ikkagi neile, kes ei oma ega tunne kaitsevahendeid. Hädaohu tundmaõppimine on iseenesest juba pool kaitset.

Tagala kaitse õhukallaletungide vastu jaguneb aktiivseks ja passiivseks õhukaitseks. Aktiivse kaitse all mõistetakse relvastatud jõude, kelle ülesandeks on takistada vaenlase pealetungi relvade abil. Passiivne ehk kodanlik õhukaitse on kodanike endakaitse korraldus koos ametivõimudega õhukallaletungi kahjude vähendamiseks. Selle kaitse korraldamine haarab endasse rea igasuguseid ülesandeid (gaasikaitse, tulekaitse, sanitaarkaitse, korra-, julgeoleku-, pääste- ja remontteenistus jne.), mille täitmine nõuab oskusi ja süvendatud ettevalmistust. Need ülesanded on eriosa riigikaitse tervikust ja nende korraldamiseks ja teostamiseks on juba paljudes riikides antud seaduslik alus. Ka meil pandi selleks maksma Kodanliku õhukaitse seadus 1935. a., mille järgi kodanliku õhukaitse korraldamine paljude riikide eeskujul kuulub siseministrile, kel on kõige enam kokkupuutumist rahva nende eluavaldustega, mis puudutavad tagala kaitse korraldamist. On sel-

ge, et need ülesanded ei ole kerged ja nende täitmine nõuab juba varakult suure osa kodanikkonna rakendamist, eriti aga eriteadlaste kaasatõtamist, et seista nõutaval kõrgusel, mis tagab meie julgeoleku, kui sõjaoht peaks meid tabama või riivama. Esikohal seisab siin gaasi- ja tuleoht.

Gaasisõda on keemikute sõda. Keemikute töö tulemusena toodi välja maailmasõja ajal sõjagaas. Keemikud olid needki, kes arendasid sellele vastukaitset.

Mõte tarvitada sõjagaasi maailmasõjas kuulub saksa kuulsale keemikule prof. Nernstile.*) Sõjagaasi kui niisuguse nimepäevaks tuleb lugeda 22. aprilli 1915. a., millal sakslased esimesena tarvitasid prantslaste vastu Yperni all surmavat gaasi — kloori. Sakslaste andmeil olevat liitlased küll juba enne seda tarvitanud nende vastu ärritavaid gaase (kindr. Schwarte järgi — inglased, prof. Haberi järgi aga — prantslased, kes olevat tarvitanud broomäädikahappeestrit, mis suurema koonmise juures võis mõjuda mürgiselt ka kopsudele). Kui jälgida saksa teadlaste, eriti diplomeeritud keemikute ühingu enne-sõjaaegset organiseeritud tegevust, siis selgub, et Saksamaal sõjagaaside tarvitamiselevõtmise alal tehti juba maailmasõja algusest peale pidevat tööd. Esiréas seisis keiser Wilhelmi instituut prof. Haberi juhtimisel. Siin töötas vaheldamisi 200 keemikut ühes 1500 eriteadlasega teistelt aladelt. Sõjagaaside täpsemad sõjalised ja füüsikalised uurimused viis läbi prof. Nernst. Berliinis ja Leverkusenis asutati esimesed gaasikoolid. Sõjagaaside produtseerimine ei teinud sakslastele erilisi raskusi, kuna neil leidis küllaldaselt võimsaid keemiatööstusi, kes ühinenult ühiseks organisatsiooniks suutis anda üksi õhturindele kuni 200.000 gaasimürsku päevas.

*) Prof. Chlopin, Grundlagen des Gasschutzes (Deutsche Bearb.) 1928.

Kui peatuda mõne sõnaga maailmasõjast osa võtnud liitlasriikide sõjagaaside tarvitamiselevõtmise juures, siis vene prof. Chlopini andmeil olid liitlased sellest mõttest esialgu kaugel. Selleks ei olnud vähimatki põhjust, kuna Haagi konverentsi otsus 1899. ja 1907. a. keelas mürgiseid gaase mürskudes tarvitada, ja sellele otsusele olid kõik sõdivad riigid kinnituse annud, välja arvatud Ameerika Ühendriigid, kelle saadik otsusele alla ei kirjutanud.

Inglismaa asus alles pärast sakslaste gaasirünnaku väeosadest keemikuid koguma, et järele uurida sakslaste poolt tarvitatud sõjagaase, leida neile vastukaitset ja siis leitud ise vasturünnaku aineid. Londoni Keemia Seltsi juure asutati vastav komisjon, kuhu kuulusid kuulsad keemikud professorid Ramsay ja Raleigh. Üldiselt oli Inglismaal keemilise sõja ja selle kaitse korraldamine raske, kuna keemiatööstus oli kitsas ja seda tuli sõjaolukorras laiendada.

Ka Prantsusmaal, keemia hällimaal, ei olnud lugu parem. Alles pärast Yperni õppetundi kutsuti ellu uurimis- ja katsete-inspektor, kes asutas siis üle 16 sõjagaaside laboratooriumi, kus töötasid keemiakuulsused prof-id Grignard, Lebeau, Mayer j. t.

Venelased käisid gaasisõjas oma rada, kuna prantslased ja inglased järgnesid sakslaste eeskujule. Venelastel töötasid gaasisõja eesotsas keemikud professorid Chlopin, Ipatjev ja Krõlov. Venelaste algatusel võeti tarvitusele fosgeeni vastu urotropiin (heksametüleentetramiin) ja gaasikurnades aktiveeritud süsi.

Raske oluks arvata, kuidas maailmasõda kord lõpeb, kui Ameerika Ühendriigid poleks liitlastele sõjagaase valmistanud. Ameerika Ühendriikes töötas sõjagaaside valmistamise alal üle 2000 eriteadlase-keemiku.

Sõjagaaside edaspidise arengu kohta ütles saksa prof. Flury, et sõjagaaside tulevik on alles ees, kuna maailmasõja lühike periood ei jõudnud siin oma viimset sõna ütelda. Oleks ekslik arvata, et jäädakse peatuma sinna, kuhu jõuti. Siin seisab keemikuil ees veel laialdane tööpõld, eriti kaitseküsimuste lahendamisel.

Kuigi gaasikaitse küsimuste lahendamisel peavad keemikuile kaasa töötama teisedki eriteadlased, jääb siiski keemikute õlgadele raskem osa sellest ülesandest. Nimelt gaaside kindlakstegemine, eriti kui on tarvitatud tundmatuid gaase, ja õigete vahendite määramine nende mõju kõrvaldamiseks. Selle tegevuse kiirusest ja õigest lahendamisest oleneb üldse teiste eriteadlaste abistamise ulatus.

Kõik see aga nõuab ka keemikult juba varakult, rahu ajal, õhusõja asjandusega põhjalikku tutvumist, et otsustada kiiresti seal, kus on tarvitatud sõjagaasi. Sõjaväes on küsimuse lahendamine palgaliste eriteadlaste ülesandeks. Tagalas on olukord palju raskem. Õhu- ja gaasikaitse korraldamine saab enamikule eriteadlastest olla ikkagi kõrval- ja vabatahtlikuks tegevuseks. Eriti tuleb siin ka rõhutada rahva ettevalmistamise tarvidust eriteadlaste poolt.

Selle küsimuse kohta võtavad sõna oma gaasi-

kaitseajakirjad ka sakslased ja leiavad (dr. W. Schütz ja dipl.-ins. Lindner), et erilist raskust tekitab õhu- ja gaasikaitse alale rakendada keemikut, kuigi keemikute osavõtt on sellest rohkem kui möödapääsmatu. Ei ole selles küsimuses ühist otseses rahva teenistuses seisvate arstide staabi ja tuletõrjeühingute ühtlase jaotusega üle maa, on vaid olemas kutselised keemikud, keda võiks rakendada ainult vabatahtliku rühmana. Gaasikaitse korraldamise tarvis oleks aga vaja luua keemikuile ametalised kohad õhukaitse organisatsioonis, kus keemikud oleksid kogu elanikkonnale alatiselt kättesaadavad nõuandjad ja usaldusmehed, olles ühtlasi alatises suhtlemises vastavate ametiasutustega. Kõigile neile nõudeile ei saa aga vastata ainult auametlik keemik, sest ei piisa kõigi kohustuste täitmiseks vabast tahtest või valmisolekust, kui pole sellega lahendatud eksisteerimise (teenistuse) küsimus. Ainult riigi kulul selliseid ametikohti luua pole läbiviidav, kuna neid kohti üle riigi oleks palju vaja. Dipl.-ins. Lindneri arvates laseks see küsimus end rahuldavalt lahendada sel teel, kui seataks ametisse n-n. desinfektor-keemikud, kelle ülesandeks oleks hävitada gaasidega igasuguseid kahjureid majapidamises ja olla siis ühtlasi ka nõuandjaks gaasi- ja õhukaitse küsimustes. Sellise nõuandja tegevus peaks piirduma kindla rajooniga, arvestades rahva tihedust, umbes seesuguse jaotusega nagu seda on apteekrite võrk. Sellised ametiisikud tunneksid oma rajooni maju ja nende gaasitihedust parimini ning võiksid anda gaasikaitse korraldamiseks parimat nõu. Kahjurite hävitamine hügieenilisest seisukohast on aga hädatarviline ja tasub kõik sellega seoses olevad kulud. Ei ole ka kahjurite hävitamise amet akadeemilise kutse alandamine. Tuuakse näide, kuidas vaadati vanasti arstidele, kes pidid endid läbi lööma nõidade ja posijate kaadrist.

Teiste maade ajakirjadest keemikute osavõtt rahva nõuandjaina õhukaitse alal erilise peatükina pole leidnud käsitlemist. küll aga näevad venelased oma eeskirjadest ette igal sammul gaasikaitse tegevuses juhtide kohtadel keemikuid, niivõrd luure kui degaseerimise tegevkondateks. See seisukoht on ka loomulik, vaevast saab siin keegi keemikuga võistelda.

Arvestades eeltoodut, meie kui väike riik ja rahvas ei suuda endale õhukaitse alal praegu palgalisse ametisse seada kuigi suurt eriteadlaste kaadrit, vaid õhukaitse tegevusest osavõtt peab jääma enamikule eriteadlastest ikkagi kõrval- ja auametiks. Kuigi meie mõistus rahuajal ei taha tunnustada ega uskuda kodanliku õhukaitse vajadust, oleme meie kui keemikud õhukaitseks, eriti gaasikaitseks, aga kõige enam ette valmistatud ja seepärast moraalselt kohustatud kõiki neid küsimusi tõsiselt võtma ja täitma ülesandeid, mis see ala meie ameti kõrval meilt vähemalt moraalse kohustusena nõuab. Selleks astugem kõik keemikud kodanliku õhukaitse ridadesse, õppigem tundma tulevikusõja ohtusid ja kaitsevahendeid nende vastu ning istutagem neid teadmisi oma kaaskodanikesse, et võiksime julged olla oma rahva tulevikule ka raskeimail heitlusmomentidel.

Üperiidi mürgisusest.

Dipl. keem.-tehn. J. Köstner. E.K.S.

Üperiit, $\beta\beta_1$ diklooretüülsulfiid (CH_2ClCH_2)₂S, hädaohtlikem ja mürgisem sõjagaas maailmasõjas, on selliseks jäänud senini. Pärast üperiidi tarvituselevõtmist 12.—13. juuli ööl 1917. a. maailmasõjas sakslaste poolt kaotasid liitlased kahe kuu jooksul 8 korda rohkem sõdureid gaasimürgitatuina kui tolle ajani kestnud kaheaastases gaasisõjas. Prantsuse arsti Donmé andmed üperiidiga mürgitatute ravimise kohta on järgmised: kõigist üperiidiga mürgitatuid tuli rindele tagasi 65%, nendest mitte üks ei tulnud enne kuud aega pärast mürgitust, 13% tuli 30—45 päeva pärast, 35% 45—60 päeva järele ja 17% hiljem.

Üperiidi hädaohtlikkus seisab selle latentse perioodi (nagu päikese-, röntgenikiirte j. m. põletised) väga tugevas rakke tekitavas mõjus. Üperiiti võib tähele panemata sisse hingata surmavald hulki ta nõrga sinepi- (sakslaste) või küüslaugu- (liitlaste) lõhna tõttu ja haigestumine järgneb alles mõne tunni järele, millal alles mürgitatu hakkab ebamugavusi tundma. Kui nahk puutub kokku vedela üperiidiga või selle aurudega, siis tungib see kiiresti nahasse. Aga esialgu pole midagi näha, alles 2 kuni 20 tunni järele, oleneb üperiidi hulgast ja naha tugevusest, hakkab üperiidiga kokkupuutunud nahk punetama ja tekib põletishaavale vill, mis kasvab maksimumini 2—3 päeva pärast, siis alanedes jätab mädaneva haava, mis harilikult enne üht kuud ei parane, jättes järele sügavad armid. Kuni villi tekkimiseni ei tunne mürgitatu midagi, siis hakkab tundma ainult õige nõrka sügelemist või pakitsemist. Üperiidi suurema hulga juures tekib 7—14 päeva pärast üperiidihaavade äärtes veel teiskordseid villi, mis on identsed primaarvillidega, ja haav laieneb ning suureneb. Üperiidi ohtlikkust suurendab veel ta kumulatiivne mõju. Kui viibida näiteks õhus, milles üperiidi hulk on õige väike (näiteks 0,1—1 mg/m³), siis mõnetunniline hingamine ei too kahju, kuid pikemaajaline viibimine võib tuua tõsisemaid vigastusi või koguni surma. Üperiidi surmavaks koonduseks loetakse 70 mg/m³ 30-minutilise hingamise järele.

Üperiidi väga tugeva ville tekitava mõju seletamiseks on esitatud mitmeid teooriaid. Igauks neist tugeb mingile tõigale, kuid üldiselt mitte ükski neist pole rahuldav. Vanim ja levinuim Marshalli¹⁾ ja teiste²⁾ teooria näeb üperiidi mõju selles, et elavkudedes üperiit hüdrolyüsib ja tekib vaba soolhape. Seda teooriat toetasid Lillie, Chambers ja Clowers.³⁾ Kuid teadlased Warthin, Weller⁴⁾ ja Arbuckle⁵⁾ ei nõustunud selle teooriaga, võttes aluseks üperiidi patoloogilist mõju nahale. Peters ja Walker⁶⁾ näitasid, et lipoiidides (elavkoe rasvained) lahustuvate üperiidihomoloogide hüdrolyüsi kiirus ei ole mõõduandvaks teguriks. Elavkude on võimeline neutraliseerima sadasiid kordi suuremaid soolhappehulki kui seda tekib üperiidi haavas. Näiteks 0,0005 g üperiiti inimese õrnemal pealnahal tekitab umbes 2,5-

cm läbimõõduga haava. Sama hulk sissesööduna tekitab tõsisemaid maohaavu, mis paranemiseks vajavad 1—2 kuud; soolhappe kõrgeim teraapiline annus sissevõtmiseks on aga ühekordselt 0,5 g ja päevas 3,75 g.

Flury⁷⁾ teooria põhjeneb väävliaatomi toime kiirusele; kui aga tuli ilmsiks, et 4 väärilise väävliliga sulfiid ei oma velle tekitavat mõju, siis selle teooria väärtus langes. Mõte, et üperiidi toime naatriumetülaadiga, mis annab õige mürgist divinüülsulfiidi, võib olla üperiidi velle tekitava toime aluseks⁸⁾⁹⁾, lükati ümber hilisemate uurijate poolt¹⁰⁾, kes leidsid, et organismis ei saa üperiidist tekkida divinüülsulfiidi.

Cashmore, McCombie¹¹⁾ arvavad, et üperiidi velle tekitav mõju võib oleneda selle toimest naha sees leiduvaile amiinohappeile. Lawsoni ja Reidi¹²⁾ tähelepanekud on kooskõlas teooriaga, et üperiidi velle tekitav mõju seisab selle toimes elava koega. On arvatud samuti, et üperiidi velle tekitav mõju oleneb sulfiidi hapendumisest koes ja hapendumise produktide edaspidisest hüdrolyüsist.¹³⁾ Vedder¹⁴⁾ arvab, et üperiit mõjub, nagu alkaloidid, oma terve molekuliga elava protoplasma peale, seda paralüüsides ja tappes; üperiidiga kokku puutunud rakud ei oma enam kalduvust regenereerumiseks. Arbuckle⁵⁾ aga väidab, et üperiidi velle tekitav toime oleneb selle molekuli funktsioonist tervikus, s. t. üperiidi mõju kestab seni, kuni leidub organismis veel muutmata üperiiti.

Nende ridade kirjutaja, olles tegelenud üperiidiga praktiliselt, esitab omapoolt uue teooria üperiidi mürgisuse seletamiseks. Üperiit koosesattumisel ühineb kiiresti lipoiididega, andes kompleksühendid, mis rikub esijoones elavraku pealispinna lipoiidide funktsioone rakkudevahelisel ainetevahetusel ja rakk aeglaselt hävib, niitelda „sureb nälga“, milline nähtus on vastupi-

1) Marshall, Journ. Am. Med. Assoc. 73, 684—6, 1919.

2) Lynch, Smith, Marshall, Journ. Pharmacol. 12, 265—290, 1919.

3) Lillie, Chambers, Clowers, J. Pharmacol. 14, 75—112, 1919.

4) Warthin, Weller, The Medical Aspects of Mustard Gas Poisoning, C. V. Mosby Co, St. Louis, 1919.

5) Arbuckle, Chem. Warfare 18, 1078—86, 1932.

6) Peters, Walker, Biochem. J. 17, 260—76, 1923.

7) Flury, Zentr. exptl. Med. 13, 367—483, 1921.

8) Helfrich, Reid, J. Am. Chem. Soc. 42, 1208—32, 1920.

9) Bales, Nickelson, J. Chem. Soc. 121, 2137—9, 1922.

10) Bales, Nickelson, J. Chem. Soc. 123, 2486—9, 1923.

11) Cashmore, McCombie, J. Chem. Soc. 123, 2884—90, 1923.

12) Lawson, Reid, J. Am. Chem. Soc. 47, 2821—36, 1925.

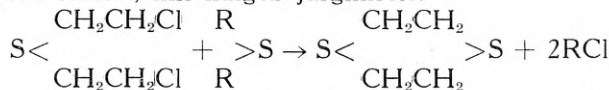
13) Cashmore, J. Chem. Soc. 123, 1738—45, 1923.

14) Vedder, The Medical Aspects of Chemical Warfare, Baltimore, 1925.

dine kuumus- ja teiste keemiliste põletishaavade järsule koe surmale. Üperiit ei saaks tervikuna püsida organismis kuigi kaua, ta hüdrolyseeruks kehas olevate tingimuste ja temperatuuri juures juba mõne päeva jooksul täieliselt. Üperiit aga püsib organismis juba mittekahjuliku huljana sissevõetuna umbes üks kuu aega ja seejuures on tähelepanuväärne ka üperiidi narkootiline mõju umbes 3—5 päeva. Tähelepanuväärne on asjaolu, et üldiselt suurema keha-rasvatagavaraga inimesed taluvad rohkem üperiiti kui kõhnad, kes on palju tundelisemad ta vastu. Vaadeldes üperiidi homoloogide, paistab silma asjaolu, et varjatud perioodiga vilje tekitav mõju esineb nende juures, mil on alal grupp $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{S}$ — ja see mõju jääb alles, kui kloor asendada teiste halogeenidega ning väävel seleeni või telluuriga.

Nende ridade kirjutaja teooriaga on lihtne seletada üperiidi mõju latentset perioodi, üperiidi pikka püsivust organismis ja sekundaarsete villide ilmumist tugevamate haavade juures, mis saavad tekkida vabanenud mittetoimunud üperiidist. Kõige rohkem aga saab selle teooriaga seletada üperiidiga kokku puutunud koele regenereerimise võime tagasitoomist või üperiidi neutraliseerimist organismis, mida on seni peetud võimatuks. Seni valitses arvamine, et kui kude on üperiidiga kokku puutunud, siis lühikest aega (5—15 min.) pärast kokkupuutumist on võimalik seda maha pesta ja neutraliseerida. Peale seda aega on üperiit ühinenud koega ja peab paratamatult leppima üperiidi pikaldaselt paraneva haavaga. Kuid nende ridade kirjutaja on edukalt kasutanud vahendeid, mis neutraliseerivad üperiidi haava igal ajal, muutes selle harilikuks haavaks. Punetama löönud üperiiditatud kohtadelt pärast neutraliseerimist punetus kadus ja villi ei tekkinud. Harilikuks, suuremalt jaolt pealispinna haavaks muutunud neutraliseeritud üperiidivillid (villi ei tohi katki teha) on paranenud koguni ühe nädala jooksul, järele jätmata mingisuguseid arme. Nii sama lühikese aja jooksul on paranenud ka raske- mad haavad, mis alles sekundaarvillide tekkimise järele neutraliseeriti ja mil kogemuste järele polnud lootust neutraliseerimise ajal paranemiseks enne kuud aega.

Ühe järjekordse üperiidahaava puhul tuli nende ridade kirjutaja pärast mitmesuguste teiste ainete toimetate proovimist ideele katsetada sulfiidide toimet, mis kulgeb järgmiselt:



Tekkinud ditiaan on täiesti neutraalne ja püsiv, mis ei lagune suitseva lämmastikhappega kinnises torus kuumutades ja seega ei tohiks organismile olla kahjulik. Ülalkirjeldatud haavade paranemised mitmete isikute juures on sündinud 5—10% ihtioolsalvi (ihtiool ärritab nahka) tarvitamisel. Ihtiool = sulfoihtioolhapu ammoonium $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{S} \cdot (\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ on tiofeeni homoloog. Hingamisteede üperiidimürgituste neutraliseerimiseks on eduga tarvitatud väävelvesinikku (H_2S), mille käsitamisel peab olema väga ettevaatlik (mürgisus algab 0,14—0,21 mg/litr ja 2 mg/litr on surmav 10 minuti jooksul). Muidugi peaks leiduma veel paremaid vahendeid.

Nende ridade kirjutaja ei pea mitte ainult võimalikuks üperiidimürgituste kiiret ja ligi 100% paranemist, sest üperiidi aeglase mõju tõttu on vähem võimalusi abiandmise hilinemiseks, vaid koguni on aluseid pidada võimalikuks inimorganismi muutmist vastuvõtmatuks hädaohtlike ja koguni surmavate üperiidihulkkade vastu, nagu Violleri¹⁵⁾ järele on võimalik muuta viinamarjasehku abil organismi vastuvõtmatuks sinihappe tugevate surmavate hulka vastu. Viimane asjaolu aga võib tuua suuri üllatusi üperiidi sõjaktaktilisel kasutamisel.

Der Verfasser gibt eine Übersicht über die Theorien der Vergiftung mit Yperit und unterbreitet seine Theorie, nach welcher die latente blasenerzeugende Wirkung des Yperits durch eine Vereinigung der auf der Oberhaut der Zellen befindlichen Lipoiden mit Yperit zu einer Komplexverbindung bedingt ist, wodurch der zwischenzellige Stoffwechsel gestört und das lebende Gewebe dadurch langsam getötet wird. Der Autor behauptet, dass es möglich ist, Yperit im lebenden Organismus zu jeder Zeit zu neutralisieren und dadurch die Heilung der Yperitvergiftung merklich zu beschleunigen.

¹⁵⁾ Violler, Annal. Chem. analit. 1926.

Dr. Roman May keemiatööstusest.

Felix Kuusre.

Dr. Roman May keemiatööstus, millest allpool on juttu, asetseb Poola territooriumil, raudteega ca 15 minuti kaugusel Pooseni linnast Poola-Saksa piiri poole, ilusa Varta jõe kaldal.

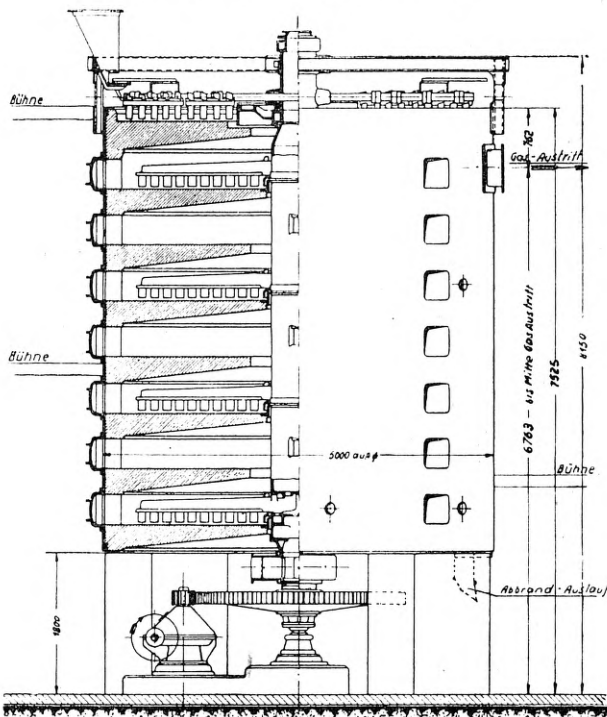
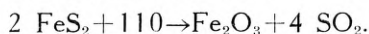
Nimetatud tööstus, mida ametlikult tuntakse dr. Roman May kontserni nime all, laseb turule õige mitmesuguseid keemiatööstuslikke saadusi, nagu väävelhapet, supervosvaati (140 tonni ööpäevas), liimi, kondijahu, vosvorhapet, rauavärve, naatrium-di- ja -tri-vosvaate ja naatriumfluor-silikaate.

Nende produktide valmistamiseks on rakendatud tööle 250-pealine alatine töölisper, mis

suvekuudel, kus tööd on enam, tõuseb kuni 400 liikmeni. Peatuksin lühidalt dr. Roman May väävelhappetööstusel, mis on suurimaid omalaadseid tööstusi Poolas.

R. May kontserni väävelhappetööstus töötab meile kõigile hästi tuntud kambrisüsteemi järele. Püriiti, mis on lähteaineks selles tööstuses, leidub Poola suures tööstusrajoonis Sileesias, kust teda veetee kaudu tuuakse ka kõne all olevasse tööstusse. Püriit peenendatakse kõigepealt ja toimetatakse siis elevaatorite abil Malétra-tüüpi 5-kordsele etaažajudele, mida siin on neli. Ahjude lampkatustel, kuhu püriit elevaatorist kõigepealt

satub, eelsoojendatakse ta ja nihutatakse siis kammitaoliste õlgade abil, mida seestpoolt jahutatakse surveõhuga, esimesele etaažile. Esimesel etaažil toimub energiline väävli põlemine. Püriit kaotab siin ca 50% oma väävlist ja liigub siis järgmisele etaažile, kus põleb 30% kogu väävlist. Liikunud sel viisil läbi kõik 5 etaaži, on püriidi kogu väävlist põlenud keskmiselt 99%. (Jääk sisaldab S-i vaid 1% ümber.) Püriidi põlemisreaktsiooni, mis oma iseloomult on eksotermiline, iseloomustab järgmine võrrand:



Malétra-tüüpi etaažahi.

Põlemisel tekkinud SO_2 koos õhu ja tolmu (peamiselt Fe_2O_3) koondatakse kõigist ahjudest ühte suure kanalisse, mis viib n.-n. „elgasse“ ehk tolmu kambrisse, kus gaasid vabastatakse kaasakistud tolmust kõrgpingelise vooluga (50.000 v), mida juhitakse läbi kambris rippuvate traatide sarja. Pean siinkohal märkima, et gaaside vabastamine tolmust tolmuosakeste elektriseerimise teel ei annud selles tööstuses küllalt rahuldavaid tulemusi. Minu tehases viibimise ajal sündis järjekordne glover-tornide ummistus „elgast“ läbiläinud tolmu tõttu 40-päevalisel vahemikul. „Elgat“ läbinud 6,6—7,0% SO_2 sisaldusega gaasid juhitakse glover-tornide alumisse ossa. Glovereid on tehases kolm, neist kaks suurt, mis on „elgaga“ otseses ühenduses, ja üks väike glover. Nad kujutavad endist mõnekümne meetri kõrgusi ristlõikelõikes, korrapärase kaheksanurga kujulisi torne, mis on valmistatud happekindlast kividest (klinker) ja väljastpoolt kaetud 4 mm paksuse tina-plekist kattega. Seestpoolt on gloverid I ja II kogu ulatuses täidetud happekindlast materjalist valmistatud prismataoliste kividega; kolmas glover või n.-n. salpeertorn on samuti kogu ulatuses täidetud neljakandiliste, telliskividele sarnlevate

kividega. Gloverite alumisest osast sisse viidud kuumadelle (565°C) gaasidele juhitakse ülalt torni otsast vastu hapet, mis langes tornide täidisele piserdub ja soodustab seega neis toimuvat reaktsiooni. I gloverile lastakse n.-n. I nitroos, s. o. nitrosüülväävelhape I gay-lussac-tornist ja kambrihapet niipalju, et gloveri alumisest osast tuleks 60 Bé hape; II gloverile pumbatakse samad happed, nii et „gloverstandis“ oleks 58 Bé hape; III gloverile lastakse veidi nitroos I enam lahjendatud kambrihapet ja 18,5%-list kaaliumsalpeetri lahu. 55 Bé hape, mis selle torni alumisest osast välja voolab, läheb supervosvaadi-tööstusse.

Glovertornide ülesannete hulka peale happe kontsentreerimise kuulub ka nitrosüülväävelhappe lõhkumine, mis kulgeb järgmiselt:



Gloverid I ja II läbinud gaasid juhitakse nende ülemisest osast III gloveri alumisse ossa. III torni läbinud gaasid võetakse omakorda ta ülemisest osast ja suunitakse kahe jämeda (\varnothing ca 2 m) toru abil I kambri lakke. Kambrid on kahe-sugused: suured kambrid dimensioonidega — pikkus \times laius \times kõrgus = $20 \times 5 \times 13$ m ja väikesed kambrid või n.-n. tornid mõõtudega vastavalt $7 \times 5 \times 13$ m. Kambrid on valmistatud 4 mm paksusest tina- (Pb) plekist ja ühendatud teineteisega vahelduvalt kord ülemises, kord alumises osas. Sellise gaasijuhtimise korralduse juures püsivad gaasid kambris kauem ja reageerivad paremini veega, mida juhitakse kambrisse läbi lae düüside abil, millesdes vesi pihustatakse peeneks tolmuks.

Kasutatakse siin kahe-suguseid düüse: portselanist ja tinast, läbilaskevõimega vast. 15 ja 25 ltr vett tunnis. Düüsidesse pressitakse vesi kahe kompressori abil, mis ühtlase veejoo andmiseks on ühendatud üle õhukatla veekatlaga. Vesi surutakse alumiselt korralt kambrite lakke 4—5-atmosfäärilise rõhu all. Väävelhappe tekkimise reaktsioon viiakse läbi üheksa kambri abil, mis on rivistatud üksteise kõrvale kahte ritta. On tähtis, et happe tekkimine sünniks võimalikult suurel määral esimeses kambris ja ainult väiksem osa SO_2 -st reageeruks kambrisüsteemi lõpul. Protsessi jälgimiseks on kambrite külge kinnitatud erilised klaaskuplid, millesdes on võimalik näha kambri gaaside värvust ja teha otsuseid reaktsiooni kulgemise kohta.

Olgu tähendatud, et gaas kambrisüsteemi alul on täiesti valge ja sarnleb kontsentreeritud väävelhappe aurutamisel tekkivale gaasile. Gaasi värv muutub pidevalt, ja seda enam, mida kaugema kambri süsteemi algusest võtame, minnes üle kollase tumepruunide lämmastik-oksüüdide värvu-seni üheksandas kambris. Esimesest kambrist saadav hape on 50—52 Bé ja omab „kammerstandis“ temperatuuri ca 90°C . Happe kontsentratsioon ja temperatuur langevad järgmises kambreis ja on viimases kambris vastavalt 45 Bé ja 42°C . Seitsmendat ja kaheksandat kambrist ühendavaid torusid jahutatakse veega, et viia gaaside temperatuuri võimalikult alla. Üheksandast kambrist

väljuvad gaasid 7,4—7,8% hapniku-sisaldusega juhitakse I gay-lussaci-torni alumisse ossa.

Gay-lussaci-torne on siin kolm. Nad on väliselt sarnased glover-tornidele, aga erinevad viimaseist oma sisult. Nimelt on I gay-lussac-torn täidetud 30 cm pikkade, prismataoliste kividega; II gay-lussac-torn pooleldi eelmiste kividega ja ülemine osa koksiga; III torn on kogu ulatuses täidetud koksiga.

Gay-lussac-tornid on omavahel ühendatud jämedate torude (\varnothing ca 2 m) abil. Neisse ühendustorudesse on monteeritud siibrid, millede abil reguleeritakse tõmmet kambreis, nii et see oleks esimeses kambris 4,2—4,8 mm H₂O sammast ja üheksandas kambris 6,0—6,8 mm H₂O. Tõmme tekitatakse kahe ventilaatori abil, mis paiknevad gay-lussac-tornide vahel.

Kambreist väljunud gaasidele lastakse lämmastik-oksüüdide absorbeerimiseks ($2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) I gay-lussac-tornis

peale nitroos II, mis saadakse II gay-lussac-tornist; II gay-lussac-tornile nitroos III kolmandast gay-lussac-tornist ja lõpuks III gay-lussac-tornile gloverhape I. Gay-lussac-tornidest saadavad happed on 60-Bé-kraadilised.

Tehase ööpäevane tootmisvõime on praegu ca 60 tonni 60-Bé-list hapet. Selle kvantumi happe saamiseks kulub 33 tonni püriiti ja 300 kg kaaliumsulpeetrit. Vabrikute tegelik tootmisvõime on ülalnimetatud tonnaazist mitu korda suurem, kuid laiaulatuslikuma turu puudusel on tehas sunnitud osaliselt töötama.

F. KUUSRE: FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES DE DR. ROMAN MAY.

On a donné une revue des produits chimiques dont on fait dans ces usines, et spécialement discuté la fabrication de l'acide sulfurique par la méthode des chambres de plomb.

Üldjooni inimese toitlustamisest.

Dipl. keem. K. Veske, IK, E.K.S.

Praegune juhuslik ja ebaloomulik inimtoitlus peegeldub inimorganismi tervislikus seisukorras. Kõrgemad mürgid ei tee kaugeltki seda kurja, mida teeb tänapäeva ebatervislik toit. Ta nõuab mitmekordselt enam ohvreid kui maailmasõda. Peagu iga inimene põeb läbi suurema osa seni tuntud ja tundmata haigusist. Inimese klaasistunud silmad, mädanevad hambad, rippuv kõht räägivad kurba lugu. Dr.-med. M. Bircher-Benneri järgi inimorganismi peenimad veresoone — juusooned — mürgitatakse kusihaigega ja teiste toiduainete lagunemisproduktidega. Ühe inimese juures toidumürgid vallutavad a juusoonete piirkonna, kuna teisel inimesel kannatab b juusoonete piirkond. On võimalikud ühe inimese juures vigastused ka a, b, c, d, teise juures e, f, g, h juusoonete piirkonnas. Nii ühel inimesel on migreen ühes sapipõiekatarri ja sapipõiekividega, teisel esineb liikmete reuma, kolmas kannatab sooltehaigusi, neljas haigestub kopsupõletikku, viies vaevleb vere suure rõhu all, omades arterioskleroosi, kuues põeb nahahaigusi, seitsmenda juures siseerituse näärmete vigastused takistavad kasvu regulatsiooni ja esineb ainevahetuse korratusi, kaheksas on suguvõimetu jne.

Paljusid neist haigusist võiks vältida, kui toidudame endid nii nagu loodus nõuab. Looduse nõudeid teadus katsub selgitada uurimistega. Ja seniseil teaduslikel uurimisel inimtoit peab sisaldama vastavas hulgas ja proportsioonis valke, rasva, süsivesikuid, lipoide, mineraalaineid ja vitamiine.

Liebig 1859. a. leidis, et keskmine ja keskmiselt töötav inimene vajab päevas 190 g valke. Edaspidised uurimused näitavad, et see arv on liig suur. Järgmine tabel illustreerib valkude normi vähenemist a. 1859 kuni a. 1930:

1859. a. Liebig	190 g
1865. a. Playfair	184 „
1873. a. Forster	134 „
1877. a. Voit	125 „
1914. a. Rubner	110 „
1915. a. Hirschfeld	87 „
1917./18. a. sõjatoit	53 „
1930. a. Roese, Schmidt	28 „

Tabelist nähtub, et uurimused valkude hulga kohta näitavad tublit vähenemise tendentsi. Kui 1859. a. leiti, et keskmine 70-kg inimene vajab päevas valke 190 g, siis 1930. a. uurimused näitavad ainult arvu 28.

Valkude all mõistetakse liitvalke, pärisvalke ja kattevalke. Liitvalgud hüdrolüüsil annavad puriin- ja pürimidiiniluseid ja amiinohappeid, Eriti kardetav on puriiniluseist tekkiv kusihape. See hape on veres väga halvasti lahustuv. Sattudes organismi suuremal hulgal, kusihaape sadestub, tekitades raskeid vigastusi.

Päris- ja kattevalgud hüdrolüüsuvad amiinohappeiks. Seedimiskanalist hüdrolüüsitud amiinohapped lähevad verre. Organism omandab omaiseid amiinohappeid vajavas hulgas, kuna ülejäänud lagundab ja heidab välja. Lagundatud ainete väljaheitmine toimub kergesti mineraalaluseliste elementide ülekaalu puhul. Mineraalainete vähesus takistab väljaheitmist, mürgid jäävad organismi, tekitades raskeid juusoonete vigastusi. Osa maos ja peensooles hüdrolüüsitud toiduaineid satub jämesoole, kus tekib mädanemine pisikute toimele. Valgu- ja rasvarikka toiduga liialduse tagajärjel tekib kinnisus, mädanev toit jääb peatuma, jämesool vigastub. Ta sisu pääseb tagasi peensoole koos mürkidega (fenool, p-kresool, indool, skatool), kust need lähevad verre, tekitades raskeid juusoonete mürgitusi.

Lämmastikühendite hulka kuuluvad veel lipiidid. Need annavad väga mürgiseid ammoniumaluseid ja amiine. Näiteks leidsitiin, mida esineb rikkalikult kanamunakollases ja lihastes, laguneb, andes väga mürgise holiini.

Loodus pakub mitmesuguseid toiduaineid. Neist valida õiged ja parajas proportsioonis on inimese enese tähtsaim toiming. Tuleb teada, et teravili (rukis, nisu, oder, kaer), küps kaunvili (uba, hernes, lääts), seened, munad ja liha (loom-, linnu-, kala-) on valgurikkad ja mineraalhappeliste elementide ülekaaluga, kuna puu- ja marjavili (välja arvatud mandlid ja pähklid), roheline kaun-, lehe-, varre-, mugul- ja juurvili (välja arvatud sibul, spargel ja savoikapsas) on mineraalaluseliste elementide ülekaaluga.

R. Bergi järele keskmine 70-kg ja keskmiselt töötav inimene vajab päevas segatoidu puhul:

lipoiide)	30—36 g
Rasva	25—35 „
Süivesikuid	400—700 „

Mineraalaineid aluseliste elementide ülekaaluga vähemalt 25 milligrammekvivalenti.

Rahvasteliidu tervishoiusektsiooni ekspertide komisjon istungil 25.—29. novembril 1935. a. Londonis konstateeris, et inimtoit on vaene mineraalainest ja vitamiinidest. Komisjon soovitas:

1. Toit sisaldagu küllaldaselt kaitseaineid — mineraalaineid ja vitamiine.

2. Teravilja jahvatamisega kõrvaldatakse tähtsamad toitained. Vähendada valgejahu tarvitamist, osaliselt asendades selle jämejahuga, iseäranis kartulitega. Hoiduda suhkrut tarvitamisest, asendades selle kartulitega.

3. Piim saagu tähtsamaks toiduaineks.

4. Toit sisaldagu värsket köögi-, puu- ja marjavilja.

5. Toidule lisatagu antirahhiidilist vitamiini D kontrollitud kalarasva kujul, eriti organismi kasvuperioodil igas kohas, kus on vähe päikese kiiri.

Kuna tänapäeval on turul palju rafineeritud toiduaineid, siis peame arvestama Rahvasteliidu

tervishoiuekspertide komisjoni hoiatust. Tuleb hoiduda või olla ettevaatlik toiduainetega, mida pakub tänapäeva turg — valgejahuga, suhkruga jne.

Toiduainete keemik Alfred W. McCann oma raamatus „The science of eating“ toob rea ebanormaalseid nähtusi toiduainete rikkumise kohta südame- ja veresoonhaiguste poolt Ühendriigis, kus aastaks langeb miljoneid ohvriks toitumisel rafineeritud toiduga rafineeritud toiduainest. Ja niisuguste nähtuste vastu pole kindlustatud ükski koht maailmas. Olgu siin paar näidet lähemast minevikust.

1914. a. ehitati 232 km pikkune Madeira—Mamore raudtee, mis ühendab Boliiviast Brasiiliaga ja mille ülesandeks oli arendada kummitööstust. Selle tee ehitamisel suri 4000 töölist 6000-st. Nad puhkavad Matto-Grasso osariigis Candalaria kalmistul, 3 km lõunapoole Porto-Velhost. Nad söid valget leiba patentjahust, laevakuivikuid, idudest puhastatud maisijahu, poleeritud riisi, palju rasva, kohvi, suhkrut, kuivatatud liha, makarone, konserveeritud spinatit, viinivorste, sinki ja sealihaga ubadega, kondenseeritud piima. Nad söid maitsvat, kuid — surmavat toitu.

Saksa abiristleja „Kroonprints Wilhelmi“ 255-päevasel „võidusõidul“ 1914.—1915. a. uputati 14 kaubalaeva koos inimeste ja loomulike toiduainetega. Endale jäeti ainult rafineeritud toiduained. Hoolimata parimast rafineeritud toidust, mis veel köögis hästi puhastati, kooriti, leotati, keedeti, praeti, hautati, 27. märtsil 1915. a. 500 mehest jäi haigeks 100. Ei jäänud muud üle kui otsida abi mõnes sadamas. Nii jõutigi neutraalsadamasse Newport News 11. aprillil 1915. a. Haiged paigutati linna haiglasse. Neid arstiti mitte rohtudega, vaid juur- ja lehevilja-suppidega, kartulikoorte-ekstraktiga, kliileemega, nisuleivaga, munakollasega, täispimaga, apelsinimahlagaga. 10 päeva möödumisel kõik paranesid nii, et võisid uuesti asuda tööle.

Kokkuvõttes lühidalt: mida enam valgurikkaid ja mineraalainete- ning vitamiinivaeseid toite, seda ligemale surmale. Teiste sõnadega: mida enam liha, vähem köögi-, puu- ja marjavilja ja mida enam toiduaineid leotada, keeta, küpsutada, seda ligemale kalmistule.

Meie igapäevane leib.

A. Aljak.

Nisu- ja rukkitera sarnlevad oma ehituselt üksteisele. Mõlemas leiame tera kattedekstad ja tuuma. Ümbritsevad kestad on: väliskest (4—5%), värviline ehk seemnekest (2—3%) ja jahukeha ehk tuuma ümbritsev aleuroonrakkude kiht (7—9%). Kokku leidub terast kestaosi 14—18%, iduosa 2—3% ja tuuma (jahukeha) 80—85%.

Nisuteras leidub kolm isesugust alkoholis lahuvat valkainet, mis koos alkoholis mittelahuvaga annavad veniva ja kleepuva nisuvalgu. Rukkiteras leidub ainult üks alkoholis lahuvat valkainet, mil puuduvad nisuvalgu omadused. Valgud tera tuumas, võrreldes loomariigi valkudega (lihas,

piimas, munas), ei ole bioloogiliselt täisväärtuslikud, sest neis puuduvad mõned amiinühendid, vastandina iduosa valkudele, mis on bioloogiliselt täisväärtuslikud. Iduosas asetsevad peaaesjaliselt A- ja C-vitamiinid, kuna B-vitamiini asukohaks osutub teratuuma ümbritsev aleuroonrakkude kiht. Seemnekestad on toitumise mõttes väärtusetad. Teras leiduvad mineraalained sisaldavad peamiselt vosvorhappe soolaid ja on happejoo- nide ülekaaluga. Nisu- ja rukkitera mineraalainete koguhulk, arvestatud kuivainele, ei tõuse tavaliselt üle 2%, enamasti püsib ta 1,8% piirides. Mineraalained ei asetse teraosades ühtlaselt. Välis-

keetas on tuhka 2—2,5%, seemnekeetas kuni 2%, aleuroonrakkude kihis isegi 7—8%, jahukehas leidub teda ainult 0,3—0,4% ja iduosas 4,0—5,0.

Tera peenendamisel saadud jahu võib omada lahkumineva koosseisu. Normaalkahvuks nimetatakse toodet, mille koosseis võrdub tera koosseisule. Sellised tooted tahavad olla sepiku- ja jäme rukkijahu. Tera peenendamist on võimalik läbi viia sääraselt, et jahu saadakse ainult tera tuumast, milles puuduvad kestaosad. Vastandina võib jahu ka sisaldada ainult kliisid (tera kestaosi).

Praegused jahvatamisviisid lubavad turustada väga mitmesuguse koosseisuga jahusorte, millede hindamisel leiab kasutamist tuha protsent. Rukkijahu jahvatissorte leidub müügil vähem. Peamiselt tuumaosast valmistatud rukkipiül ja koos kestadega turustatud harilik jäme rukkijahu. Saiajahu, mis valmistatakse peamiselt jahukehast, on nisujahude hulgas mineraalivaeseim toode. Tas puudub ka iduosas, mis toitmisel oleks hädavajaline, kuid kõrvaldatakse jahust, et suurendada selle alalhoidu.

Nisujahust valmistatud küpsiste omadused olenevad jahu sortidest ja jahuvalgust. Valkude järele jagatakse nisu A-, B- ja C-nisuks. A-nisu valk on kõrge kvaliteediga ja kõlbab juurelisamiseks madala kvaliteediga nisujahule; B-nisu valk on keskmiste omadustega; C-nisule peab paremat jahu juure lisama, et küpsiste juures vastavaid omadusi kätte saada.

Maailma parim kvaliteet on Kanada Manitoba suvinisu, sellele järgnevad P.-Ameerika, Ungari ja L.-Venemaa A-kvaliteediga jahud. Meie nisu on peamiselt C-kvaliteediga. Suvinisu kvaliteet on märksa parem talinisu omast. Parema valgu kvaliteediga nisusortide arendamist meil soodustaks asjaolu, kui nisu hindamisel ja müügil hakatakse arvestama nisuvalgu omadusi. Hea saia valmistamiseks on tarvis jahu, mis sisaldab vähemalt 20% niisket, jahust väljapeseemisega saadud valku, mille paisumisarv tõuseb vähemalt 15-le ja testary 25-le (erilistel jahukatsudel saadud andmed).

Saia ja peenleiva tarvitamisel saab inimene ära kasutada rohkem soojusühikuid kui sepiku ja jämeda rukkileiva juures. Viimased aga sisaldavad iduosa ja viljateras leiduvaid vitamiine ning kliisid, mis ballastainena teatavas mõttes seedimisele on kasulikud.

Autori poolt ettevõetud jämeda rukkijahu ja -leiva mineraalse koostise uurimisel selgusid mitmesuguste tootjate poolt turustatud jämeda rukkijahu suhtes (25 proovi) järgmised andmed:

Niiskust . . . 12,4—16,6%, keskmiselt 13,6%
Liivavaba

Tuhka kuivaines 1,68—2,33%, keskmiselt 1,93%

Kuna jahuproovides kloroformi katsul peale juhuliku liiva ei leidunud teisi mineraalaineid, sellepärast paljudes jahuproovides leiduv kõrgem

kahest tuha-protsent on tingitud üleliigsete kliide sisaldusest jahus.

Jämeda rukkileiva mineraalse koostise uurimine (26 proovi) andis järgmisi tulemusi:

Niiskust . . . 41,3—45,5%, keskmiselt 43,5%
Keedusoola- ja liivavaba
Tuhka kuivaines 2,09—2,98%, keskmiselt 2,45%

Leiva valmistamiseks tarvitatav vesi sisaldab mineraalaineid, samuti leidub juurelisatud keedusoolas lisandeid, ka on orgaaniliste ainete kadu küpsetamisel keskmiselt 2%, mispärast eeltoodud tuha-protsenti tuleb vähendada. Maksimaalset tuha-protsendi suurenemist vee, mittepuhta keedusoola ja orgaaniliste ainete osalise kadu tõttu võib arvestada 0,2%, mispärast jämeda rukkileiva keskmiseks tuhahulgaks jääb 2,45%—0,2%=2,25%. Äärmised kõrgemad tuhahulgad jahus ja leivas oleksid: 2,33% ja 2,98%—0,2%=2,78%.

Saadud andmed näitavad, et niihästi jahus kui ka leivas leidub üleliigseid kliisid. Sama nähtust võib tähele panna ka sepikujahu ja sepiku juures.

Kliides leiduv aleuroonrakkude kiht on rikas toorvalgust, kuid inimene ei ole võimeline seda seedimisel ära kasutama. M. Rubneri järele igast 100 kalorist, mida leiame normaalleivas ja leivas, millele on lisatud 5% üleliigseid kliisid, läheb inimesele 82,1% ja 73,5%, vastav kadu on 17,9% ja 26,5%. Loomade toitmisel ei ole sellist vahet, sest nende poolt kasutatakse kergesti ka see osa, millest inimene ei saa jagu, muutes sellest osa lihaks, piimaks ja rasvaks, mis koos, näit., normaalleivaga annavad inimesele väärtuslikuma toidu kui on seda kliidega üleküllastatud leib.

Eeltoodud põhjustel on üleliigsete kliide kasutamine leiva valmistamisel majanduslikult kahjulik. Ainukeseks mitteveenvaks põhjenduseks nende tarvitamisel võiks tuua asjaolu, et kliid sisaldavad vitamiine. Viljaterades on aga vitamiinide hulk üsna väike ja neid võib inimene endale saada suuremal hulgal teiste toiduainetega. Loomadele on vitamiinid samuti tarvilised, aga nemad ei saa endale toitu valida, mispärast üleliigsed kliid tuleb juhtida loomadele, aga mitte leivasse. Normaalkahvu leiduvaist kliidest jätkub selleks, et täita neid funktsioone, mida oodatakse ballastainelt seedimisel.

Meie praegusa leivavalmistamise viiside üheks suuremaks pahaks on veel asjaolu, et selle juures läheb kaduma keskmiselt 2% toidumaterjali. Aastast kadu riigis küpsetatava leiva ja saia juures tuleb arvestada 2000—3000 tonniga. Eriti kriisiaegadel oleks selle kadu ärahoid suure tähtsusega. Leiva valmistamisviisi muutmiseks on võimalik ära hoida sellist kadu, aga siis tuleb selle valmistamisele asuda vastavate teadmistega varustatud keemikul, insener-keemikul j. t., ning luua selleks suurtööstused. Tänuväärne töö oleks veel aleuroonrakkude kihis leiduva valgu muutmise inimseeditavaks, sest praegu läheb see osa täiesti kaduma.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria 50-dal aastapäeval.

A. Väärismaa.

Aastal 1887 ilmus Svante Arrheniuse uurimus „Über die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe“ ajakirja „Zeitschrift für physikalische Chemie“ esimeses köites.

See töö tähistas murrangut eriti füüsikalise keemia arengus. Selle teooria kujunemisega on lahutamatu seotud Svante Arrheniuse isik, kel õnnestus läbi võidelda kõik arvurikkad tõkked sel teel ja näha lõppeks oma põhiliste vaadete võitu.

Peatume pisut selle suure teadlase elu ja loomingu juures.



Svante Arrhenius.

Svante Arrhenius sündis 19. veebruaril 1859. a. mõisaomaniku pojana Uppsala lähedal. Juba lapsepõlves ilmneb ta erakordne andekus ja tööind. Näiteks õpib ta vastu vanemate tahtmist juba kolmeaastaselt ajalehte lugema ja õige varakult ka arvudega töötama. Samuti mõeldavad algkool ja keskkool suurima edu tähe all. Nii ei kuulu S. Arrhenius nende röhke arvuliste õpetlaste hulka, kellele koolipõlv oli nigelavõitu.

Üliõpilaspõlves tuleb eriti ilmsiks ta suur huvi füüsika vastu — kahjuks ei saa ta aga seda kasulikult rakendada, sest prof. Ångström ei lase üliõpilasi oma instituuti tööle. Varsti on aga studium läbi ja S. Arrhenius asub doktoritöö juure, mille lõpetab 1884. a. Probleemiks oli elektrolüütahuste juhtivus, silmas pidades eriti suuri lahendusid. Juba selles töös arenevad tulevase teooria ideed.

Järgneb reisistipendium välismaale; kõigepealt Ostwaldi juure Riia ülikooli, sealt Kohlrauschi juure Würzburgi, siis koos

Nernsti ja teistega Boltzmanni juure, et hiljem siirduda uuesti Ostwaldi juure — nüüd juba Leipzig.

Tutvus ja koostöö toleaja andekamate uurijate van't Hoffi, W. Ostwaldi ja S. Arrheniuse vahel osutub eriti viljakaks ja soodustab suurel määral ka nende iseseisva loomingu arengut.

1887. a. ilmub S. Arrheniuse uurimus dissotsiatsiooni üle, mis aga alul, eriti ta kodumaal Rootsis, saab alandava kriitika osaliseks.

On huvitav jälgida, et isegi Ostwaldi toetus ei suutnud Arrheniuse autoriteeti ta kaasmaalaste, eriti prof. Cleve silmis tõsta. Ostwald sõitis Uppsalasse, et Arrheniusega kontakti pidada, ja kui nad kolmekesi — Ostwald, Arrhenius ja prof. Cleve — viimase laboratooriumis olid, siis küsis prof. Cleve neilt pilkavalt, näidates vesiselge keedusoola-lahusega keeduklaasi peale: „Kas arvate siis tõesti, et naatriumid ja kloriid siin ilma pikema jututa ringi ujuvad?“

Ilmneb, et kodumaa ei oska veel hinnata oma suurt poega, ja alles siis, kui a. 1891 Arrhenius välismaale — Saksamaale — Gieszeni ülikooli professoriks kutsutakse, alles siis luuakse talle ka kodumaal vastav töövõimalus.

Mõni aeg hiljem on ta ideed aga niivõrd mõjule pääsnud, et ta saab 1903. a. Nobeli auhinna.

Järgnevalt juhatab S. Arrhenius Nobeli-nimelist füüsikalise keemia instituuti. Siin lõpetab ta ka oma elutöö ja sureb 8. oktoobril 1927. a.

S. Arrhenius oli harukordse universaalsusega õpetlane. Nii töötas ta innukalt füüsikalise keemia alal elektrijuhtivuse ja eriti elektrolüütilise dissotsiatsiooniga seotud küsimusis, siis immuunkeemia alal toksiinide ja antitoksiinide probleemistikus, edasi astrofüüsikas, kust eriti on tuntud ta tööd valguse mehaanilise toime üle.

Aga see ei olnud veel kõik — ka kunsti- ja isegi poliitikapõllul püüdis ta seada ja lahendada probleeme.

Töömeetodilt oli S. Arrhenius rohkem arvudega spekuleeriv — ja ta kuulub nende uurijate hulka, kes ilmuvad siis, kui on kogunenud juba palju arvmaterjali, ja kes siis neist kiiresti vajalised uued seadused välja nopivad. Selline mentaliteet ilmnes ka juba ta laboratoorse töö esimesel perioodil, kus ta kiirete, ligikaudsete katsetega püüdis jõuda veendumusele, kas mak-
sab üht ideed edasi arendada või mitte.

Vaatleme pisut, missuguste eeldustega ja missuguses olukorras ilmub ta dissotsiatsiooni teooria, mille loomise tähtpäeva tahaksime silmas pidada.

Elektrolüütahuste omadusi oli enne seda juba kaunis palju uuritud. Nii olid tuntud Faraday tööd, oli teada, et Clausius juba a. 1857 väljendas arvamist, et sool lahuses vähesel määral annab ioone, ilma et sealjuures läheks tarvis elekt-

rivoolu; Hittorfi ülekandearvud, Kohlrauschi juhtivusmõõtmised ja van't Hoffi uurimus gaaside seaduste lahustele ülekanndmise suhtes olid tuntud. Viimane uurimus ilmus just pisut enne S. Arrheniuse teooriat ja van't Hoff, rakendades osmootse rõhu seadust, sattus suurtele raskustele just elektrolüütlahuste puhul.

Võeti siis tarvitusele empiiriline tegur i , et seadust laiendada elektrolüütidele.

Ei aidanud Clausiuse esialgsed mõtted ioonidest midagi — probleem ootas Arrheniust!

Peatume pisut Arrheniuse töö sisu juures.

Vaadeldes elektrolüüdi molekule, liigitab Arrhenius need aktiivseiks ja inaktiivseiks. Aktiivsed on dissotsieerunud molekulid, inaktiivsed — dissotsieerumata molekulid. Sõna „aktiivsuse“ võttis Arrhenius tarvitusele ainult sellepärast, et hõlbustada teooria vastuvõttu keemikkonnas. Järkjärgult jätab ta aga sõna „aktiivne“ ära ja tarvitab ainult sõnu — dissotsieerunud ja dissotsieerumata.

Dissotsiatsiooni astme arvutamiseks kasutab Arrhenius teid, mida pidevalt ka pärast teda selleks on rakendatud, nimelt elektrijuhtivuse ja osmootse rõhu mõõtmisi.

Sisuliselt juhtis Arrhenius tähelepanu sellele, et el. dissotsiatsiooni tuleb täiesti eraldada dissotsiatsioonist, mis näit. kulgeb gaasides soojuse toimel, sest et lahuseis tekivad elektriliselt laetud osakesed — ioonid —, mis kannavad suuri elektrilisi laenguid ja püsivad üksteisest lahus, hoolimata laengute $+$ - ja $-$ -iseloost ja külgetõmbavusest.

Seoses selle teooriaga lõi Arrhenius ka hapete ja aluste mõistmises kindla põhimõtte ja hapete kangus kui dissotsiatsioonist olenev suurus defi-

neeriti esimesena tema poolt. Ta lõi ka mõiste — vesinikioonkontsentratsioon —, mis nii väärtuslikuks keemia ja selle rakendusteaduste arenemisele on osutunud. Arrhenius on suurel määral süvendanud ka õpetust ionide omaduste additiivsusest, ja seda kasutab nüüd pidevalt kogu analüütiline keemia. Samuti põhimõte, et keemilised reaktsioonid vesilahustes on ioonreaktsioonid ja vajavad ioone, et kulgeda (esmakordselt väljendatud Arrheniuse poolt), on ka osutunud ülimalt väärtuslikuks. Ja veel üks tähtis tulemus — alates Arrheniusest on keemikute kasvatuses matemaatilistele distsipliinidele antud vääriline koht — ja see on ka annud oodatud tulemusi.

Muide, peab tähendama, et Arrheniuse dissotsiatsiooni teooria ei ole puudusteta ja viimased aastakümned on siia toonud palju muutusi. Arrheniuse poolt aga esmakordselt põhiliselt üles võetud küsimus on osutunud keemia arengule eriti väärtuslikuks. Veel rohkem: — see kutsus keemias esile tugeva murrangu, mis sellast erilise hooa hakkas arenema füüsikalise keemia tähe all.

Praegusajal on vaated elektrolüütidele välja kujunenud Debye ja tema kooli tööde alusel. Erinevalt Arrheniusest peetakse tugevaid elektrolüüte nende lahuseis täiesti dissotsieerunuiks ja lahkuminekuid püütakse arvutada elektrostaatilisest tungidest, mis valitsevad ioonlahuseis. Kuna Debye vaateid on kinnitanud Kramers ja Fowler, kes lähtudes üldistest, valjudest, statistilistest seaduspärasustest, said tõendada Debye arvutuspõhimõtteid, siis loetakse Debye vaateid praegusajal tõendatuiks ja lahjade lahuste suhtes väljakujunenuiks.

Nõrkade elektrolüütide teooria on aga säilitanud suurel määral klassilise, S. Arrheniuse poolt loodud kuju.

Lühiteateid keemia alalt.

Vosvori aatomkaal, mis tab. 31,02, on osutunud liig suureks. Aston oli juba massispektrograafiliselt leidnud 30,978, nüüd õnnestus ka Hönigschmidil keemiliselt määrata täpselt 30,978.

(Die Naturwissensch. 1937, lk. 670.)

Neodüümi uusim aatomkaalu määramine Hönigschmidil poolt, kes leidis 144,27, jääb vastolusse Astoni poolt massispektrograafiliselt leitud suurusega — 143,5.

(Die Naturwissensch. 1937, lk. 701.)

Radoon-hüdraati on õnnestunud valmistada B. A. Nikitinil. Ühend olevat püsivam kui teised seni tuntud väärigaaside hüdraadid.

(Nature, 140, 1937, lk. 643.)

Anorgaaniline kautšuk oma omadustelt on polivosvor-nitriilkloriid (PNCl_2)_n. Seda ühendit kasutatakse, et lähemalt selgitada keemilise struktuuri ja aine elastsusega seoses olevaid küsimusi.

Seleeni juures on Meyeril ja Sieversil õnnestunud tähele panna ka kautšuk-elastilisi omadusi, kui nad amorfset seleeni soojendasid vee all 70—72°C piires.

(Die Naturwissensch. 1937, lk. 171.)

Kahevalentsest hõbedast käsitletakse viimase-aja kirjanduses ühendeid AgO ja AgF₂.

Kolmevalentsest vasest on Buntinil ja Vlassovil õnnestunud valmistada punasevärvilist oksüüdi Cu₂O₃. Ühend on tugev hapendaja ja püsiv harilikes tingimustes. (Chem. Zentrbl. 1937, II, lk. 2327.)

Nähtamatut kiirgust keemilisist reaktsioonest, mida fotoplaadi abil on võimalik registreerida, on Jablczyniski ja ta kaastöölised tähele pannud järgmiste gaasi-reaktsioonide juures: H₂S+SO₂, NH₃+SO₂, O₃+H₂S, NH₃+H₂S ja O₃+S.

Positron-elektron-paari on Championil ja Barberil õnnestunud tekitada elavhõbedast, pommitades elavhõbeda-dimetüülühendi aure — kiirtega preparaadist RaE. (Nature, 140, 1937, lk. 105.)

Liitiumi γ -kiirgusega, mis on esile kutsutud prootonitega Li-i pommitades, on Bothel ja Gentneril õnnestunud omakorda esile kutsuda kunstlikku radioaktiivsust. Positiivseid tulemusi on leitud seni elementide Cu, Ag, Ga, Zn, Mo, In, Sb, P ja Br juures. Vastavate uute radioaktiivsete aatomliikide poolestusajad kõiguvad 1—60 minuti piires. (Die Naturwissensch. 1937.)

Kroonika.

LORD RUTHERFORD.

Nagu ajalehed teatasid, suri ööl vastu 20. oktoobrit k. a. Cambridge'is kuulus inglise õpetlane lord Rutherford.

Lord Rutherford sündis Uus-Meremaal Brightwateris 30. augustil 1871 farmeri pojana. Alghariduse sai ta kohapeal, keskhariduse Canterbury kolledžis Christchurchis.

Juba üliõpilaspõlves ilmnevad ta erakordsed võimed ja Cambridge'is J. J. Thomsoni all töötades töötab ta välja erilise detektori, mis võimaldab signaale vastu võtta palju kaugemalt kui see seni oli võimalik.

Samas laboratooriumis süveneb R. ka radioaktiivsuse probleemidesse, aga suurema osa tööd selles seerias teeb ta Montrealis, McGill'i ülikooli juures, kuhu ta a. 1898 kutsuti füüsika-õppejõuks.

A. 1907 kutsutakse R. füüsika-õppetoolile Manchesteri, kus ta radioaktiivsuse uurimisi jätkab. Sealt kutsutakse ta 1919. a. Cambridge'i, kuulsale Cavendishi laboratooriumi juhatajaks.

Siin jätkab ja süvendab R. uurimisi aatomi tuuma iseloomu selgitamiseks, missuguse eksistentsi ta Manchesteris oli avastanud.

Nüüd kujunevad välja tähtsad hüpoteesid:

1) elementide transmütatsioonid (teisesidustuste) hüpotees ja

2) aatomi ehitus kui analoogia päikese süsteemiga.

Nagu see üldiselt on teada, on need hüpoteesid osutunud väga viljakaks aine ehituse uurimise edaspidises arengus. Katsed, milledega Rutherford oma ideid põhjendas, on oma alal klassilised.

Rutherfordi idee, et aatomil on tuum positiivse laenguga, mille ümber tiirlevad elektronid, leidis Bohri poolt üksikasjalisema väljatöötuse kvantide teooria alusel.

Rutherfordi poolt avatud uued alad on nüüd juba tusedalt täbi töötatud ja selle tulemusena tunneme nüüd mõisteid nagu positron, neutron, foton, kosmiline kiirgus jne., ent uurimised jätkuvad ja palju on veel avastada ning selgitada neiski küsimusis.

Mis puutub Rutherfordi töömeetodeisse, siis ta kasutas vähe matemaatikat ja tegi rohkelt katseid.

1908. a. sai ta keemias Nobeli auhinna.

Peale artiklite ajakirjades nagu „Transact. of the Royal society“, „Philosoph. Mag.“ j. m. on ta sulest ilmunud raamatud „Radio-activity“ (1904), „Radio-active Transformations“ (1906), „Radio-active Substances and their Radiations“ (1912) ja „Radio-active Substances and their Radiations“ (1930), koos Chadevicki ja C. D. Elliseaga, ja mõni kuu tagasi (1937) ilmus ta viimse tööna „Newer Alchemy“.

A. V.

E. K. S.-i TEATED.

E. K. S.-i erakorraline peakoosolek 3. novembril 1937. a.

Koosolekut juhatas J. Pervik ja protokollis J. Kõstner.

E. K. S.-i tegevliikmeiks võeti vastu August Jaanhold ja Paul Volmer ja toetajaiks liikmeiks keemia-üliõpilased Georg Pääbo, Elmar Padernik, Evald Elman, Verner Lõhmus ja Olev Kornet.

Peakoosoleku poolt võeti vastu kasutamiseks Insenerikoja raamatukokku E.K.S.-i raamatukogu üleandmise lepingu kava ja volitati juhatast raamatukogu üle andma.

Otsustati astuda seltsina Tallinna Vabatahtliku Kodanliku Õhukaitse ühingu (VKÕ) ja VKÕ Liidu toetajaks liikmeks ja peeti soovitatavaks, et E.K.S.-i liikmed võtaksid innukalt osa õhukaitse tegevusest ja suurearvuliselt astuksid VKÕ ühingu liikmeks.

Tehti kohuseks E.K.S.-i juhatasele asutada E.K.S.-i juure õhukaitse sekti.

Uueks juhatase liikmeks valiti H. Raudsepp ja juhatase liikmete kandidaatideks A. Pantaloni, H. Ühtegi ja K. Veski. Revisjonikomisjoni kandidaatideks valiti H. Arro ja A. Kõll.

Esimees A. Sikkar teatas prof. V. Sihvonen'i kirjast, kes tänab E.K.S.-i lahke vastuvõtu eest V Eesti keemikute päeval ja avaldab Soome keemikute nimel lootust, et lähemas tulevikus nad võivad näha Eesti keemikuid enda juures külalistena ja alata kahe vennasrahva keemikute vahel pidevat koostööd, mille sihiks oleks kultuurilise vennastumise süvendamine mõlemate rahvaste vahel.

EIÜ TEATED.

1. Läti Inseneride Ühingu 11. aastapäevast 13. XI. 1937 võtsid osa EIÜ esindajaina juhatase liikmed O. Hinto ja V. Vöhrmann. Aastapäeva puhul oli korraldatud ball. Vastuvõtt Läti Inseneride Ühingu poolt oli lahke ja sõbralik.

2. EIÜ juhatus otsustas korraldada II inseneridepäeva 1938. a. märtsi lõpul järgmise kavaga: esimesel päeval ava- ja pidukõned, teisel päeval referaadid järgmistele teemadele: a) Eesti elektrifitseerimine; b) meie viimase aja tehnika loomingu; c) insenerikutse küsimusi.

LOODUSVARADE INSTITUUT ALUSTAS TEGEVUST.

Nõukogu esimeheks on nimetatud rektor prof. P. Kogerman ja direktoriks dr. J. Hüsse.

Avakoosolek Riigihoidja ja Vabariigi Valitsuse liikmete osavõtul oli teisp., 9. nov. Tallinna Tehnikainstituudi peahoones.

TELLIMISE HIND: aastas — Kr. 5.—, ½ aastas — Kr. 2.50. Välismaale 50% kallim. Üksiknumber 45 senti.
KUULUTUSTE HINNAD: 1 lehekülj 40 kr., ½ lk. 20 kr., ¼ lk. 10 kr. Kaantel ja tekstis 50% ja vastu teksti 25% kallim. Peatoimetaja dr. ins. E. Leppik, tel. 483-08. Vastutav toimetaja ins. V. Vöölmán, tel. 483-04, 301-80. Kaastoimetaja mag. chem. A. Sikkar, tel. 309-42. Keemia erinumbri tegevtoimetaja A. Väärismaa, tel. 428-49/86.

Väljaandja Eesti Inseneride Ühing.

Ilmus trükist 27. novembril 1937. a.

Trükikoda J. Roosileht & Ko. Tallinnas, Lühike jalg 4.

ÜHISTEGELIK KINDLUSTUSSELT

«EKS-MAJA»

T A L L I N N

Vabadusväljak 10

Patent nr. 1118

„Jalaväe pommipilduja“

omanik soovib ühendust tööstureiga patendi kasutamiseks, müümiseks või litsentsi andmiseks.

Teateid annab dipl.-ins. A. TIRMANN, Estonia p. 27—3, Tallinn.

Vermouth
MARTINI

LUSCHER & MATIESEN

SALUTAGUSE ÕLI JA PÄRMITEHASED

AXEL KORJUS

SOOVITAB OMA
VABRIKUTE KORGE-
VÄÄRTUSLIKKE
SAADUSI

VABRIK: KOHILA, TEL. 9. KONTOR: TALLINN, LUBJA TÄN. 9-a, TEL. 308.84

PABEROSS

„MARET”

Suitsetaja parim kaaslane
Kõrge headus — odav hind!

LAFERME