

# TEHNIKA AJAKIRI

EESTI INSENERIDE ÜHINGU, EESTI ARHITEKTIDE ÜHINGU JA EESTI KEEMIKUTE SELTSI HÄÄLEKANDJA

Ilmub üks kord kuus

TOIMETUS JA TALITUS Tallinnas, Kohtu tän. nr. 8., kõnetraat 431-35.

Nr. 11

November 1930.

9. aastakäik

## Eesti Keemikute Seltsi rakenduskeemia erinumber.

**SISU:** *A. Paris:* Tolmudest ja nende plahvatustest. — *J. Hüsse:* Eesti põlevkiviõlide hüdreerimine ja desulfureerimine. — *M. Wittlich:* Tinavärvide lahustuvusest vees. — *T. Koern:* Põlevkiviõlide väävlist vabastamine. — *A. Puksov:* Tallinna linna gaasivabriku tõrva omadusist. — *K. Luts:* Fenolaadi analüüsist ja omadusist. — *A. Puksov:* Põlevkivikütte kontrollist. — *Tehnika teateid:* *J. Pochvalski:* Lõhkeaineid põlevkivitööstuses. — *Kroonika:* I Eesti Keemikute Päev jne. — *Bibliograafia:* Eesti keemiateaduslik produktioon.

**INHALT:** *A. Paris:* Über Staubarten und deren Explosionen. — *J. Hüsse:* Das Hydrieren und Desulfurieren der estnischen Brennschieferöle. — *M. Wittlich:* Über die Wasserlöslichkeit der Bleifarben. — *T. Koern:* Entschwefeln der Brennschieferöle. — *A. Puksov:* Über die Eigenschaften des Teeres der Stadt-Gasanstalt in Tallinn. — *K. Luts:* Über die Analyse und Eigenschaften des Phenolates. — *A. Puksov:* Über die Kontrolle der Brennschieferfeuerung. — *Technische Nachrichten:* *J. Pochvalski:* Explosivstoffe im Brennschiefer-Abbau. — *Chronik:* I Estnische Chemiker-Kongress usw. — *Bibliographie:* Estnische chemisch-wissenschaftliche Leistungen.

## Tolmudest ja nende plahvatustest.

*Prof. dr. A. Paris.*

1. Tolmu teaduslik käsitlus pole kuigi vana. Tema uurimist on põhjustanud mitte ükski teaduslik huvi ja uudishimu, vaid väga suurel määral tegeliku elu nõuded. On ju tolmu paljudel juhtudel hädaohtlik kaaslane meie tööstuslikus tegevuses, eriti kui tema osakesed koosnevad ainetest, mis põleda võib. Viimasel korral varitseb meid alaline plahvatushädaoht.

Tolmu kui heterogeenne süsteem kuulub eeskätt kolloidkeemia ehk dispersoidoloogia huvi- piirkonda. Ta moodustab dispersse süsteemi, kus õhk dispersioonivahendina esineb. Sääraseid süsteeme on üldiselt tuntud *aerosoolide* nime all. Dispersoidoloogi huvitab tolmu kui aerosooli juures kõige pealt nende faktorite kindlakstegemine, millest oleneb antud süsteemi stabiilsus. Kolloidsete lahuste korral on seda osakeste elektrilaeng. Hüdrosoolides, see tähendab süsteemes, kus dispersioonivahendiks on vesi, on kolloidsete osakeste laeng samaladilise. Ka laengu suurus on siin enam-vähem ühtlane, sest harilikult on ju vesilahustes küllaldaselt määralt ioone olemas. Õhus on aga ionisatsioon harilikel tingimustel väike. Sellest tuleb ka see, et õhus leiduvate tolmuosakeste laeng pole ühtlane nii oma suuruse kui ka märgi poolest. Siin leidub positiivselt ja negatiivselt laetud osakeste kõrval ka elektriliselt neutraalseid osakesi.

Tolmuosakesed elektriseeruvad juba tolmu- pilve tekkimisel, näiteks tolmu kuhjumi lai- ali- puhkumisel. Säärane tolmuosakeste elektri-

seerumine on üldiselt tuntud Rudge-effekti nime all, sest *W. A. Douglas-Rudge* oli esimene, kes sääraseid katseid korraldas ja selle juures tolmuosakeste elektriseerumist tõestas. Ta üt- leb: „Nearly all kinds of finely divided mate- rial when blown into a dust cloud by a current of air, give rise to electrical charges upon the dust and upon the air“\*). Huvitav on siin ära märkida seda, et tolmuosakeste laengumärk on kuidagiviisi seotud osakeste suurusega. Nii näi- tab *A. Stäger*\*\*), et modelleerimiskipsi ja vää- velöie suuremad osakesed on negatiivselt lae- tud, kuna aga väiksemad osakesed kannavad positiivset laengut.

Kui võrrelda aerosooli ja hüdrosooli sta- biilsuse suhtes, siis on selge, et aerosoolid selles mõttes jäävad kaugele maha hüdrosoolide- st. Nende soolide dispersioonivahendite omadused, nagu näiteks viskoossus, on väga erinevad. Õhu viskoossus on ligikaudu 50 korda väiksem kui vee oma. Sellepärast toimub ka tolmuosakeste sedimentatsioon õhus palju kiiremini kui vees. Teiselt poolt on ka aerosooli aggregatsiooni- tingimused soodsamad kui see hüdrosoolis on, sil- mas pidades positiivselt ja negatiivselt laetud osakeste olemasolu ühes ja samas aerosoolis.

2. Iga aerosool, mille osakesed koosnevad ainetest, mis võivad põleda, on plahvatuse mõt- tes hädaohtlik. Väga õieti ütleb seda *P. Beyers-*

\*) Phil. Mag. 25, 481 (1913).

\*\*) Ann. d. Physik 76, 49 (1926).

*dorfer*: „Sie sind geborene Verbrecher, die am gefährlichsten sind gleich nach ihrer Geburt. In Myriadenschwärmen treten sie auf. Ungebändigt ist ihre Energie. Ein äusserer Anlass (fremde Energie) — oft bedarf es nicht einmal dessen — und ein Blitz zuckt auf, ein Donner folgt; sich selbst verbrennend, vernichten sie die Stätte ihrer Geburt, ihre grösseren harmloseren Brüder, die sich bereits irgendwo zur Ruhe niedergelassen hatten, aufstörend, ansteckend und in den Strudel der allgemeinen Vernichtung hineinziehend“<sup>1)</sup>).

Kui kerge on aerosoolis plahvatust esile kutsuda, seda näitavad *P. Beyersdorfer*'i ja tema kaastöötaja *Lothar Braun*'i<sup>2)</sup> katsed väävel-aerosooliga. Plahvatuse esilekutsumiseks on küllalt väikesest sädemest, mis tekib klaasilihvimisel mürgelkettal. Mõningate aerosoolide puhul pole sedagi tarvis. Plahvatust võib tekitada ka aerosooli osakeste enese laeng. Sellega seletuvad paljud tuliõnnetused naftaväljadel. Nafta väljapurskamisel puuraugust tekib õhus nafta piisakestest naftaaerosool. Selle osakesed on elektriliselt laetud, ja seal leidub nii positiivselt kui ka negatiivselt laetuid. Osakeste laeng võib sageli küllalt nii suur olla, et väikest sädet välja kutsuda. — Samasugune lugu võib juhtuda ka tõrva- või õlidesstillatsiooni juures. Destillatsiooniaparaadi rikke puhul, ja nimelt, kui selles kõik osad küllalt tihedalt ühendatud pole ja ta tõrv- või õliauru välja laseb, annab viimane õhus tõrv- või õliaerosooli. Kuuma aerosoolina on see sama kergesti plahvatav kui naftaaerosoolgi.

Et naftaaerosool ja ka kuum tõrv- või õliaerosool plahvatada võivad — on arusaadav. Väävelaerosooli puhul võib see tunduda juba ootamatusena, sest väävel ei hakka ju kergesti põlema — tema süttumistemperatuur on ligikaudu 260°C. Veel üllatavam on aga see asjaolu, et suhkur aerosoolina hädaohtlik on. Tõsi küll, ta ei plahvata nii kergesti kui väävelaerosool, kuid tugevama sädeme mõjul on plahvatust siingi möödapääsmatu. Sellest kõigest näeme, kui võrd hädaohtlikkude süsteemidega meil aerosoolide puhul tegemist on.

Aerosoolide plahvatust võib takistada inertaine osakeste juuresolek. Seda kasutatakse näiteks kivisöökaevandustes. Selleks hoitakse plahvatusohtlikel kohil kivitolmu kuhjumeid. Söetolmu plahvatamisel paiskab plahvatustalaine selle aerosoolina üles, kus ta söetolmuga seguneb ja selle plahvatusvõime sumbutab.

3. Et mõista aerosoolide plahvatuste füüsikooskeemilisi aluseid, tuleme kõige pealt meeles mõne hästi uuritud plahvatusreaktsiooni homogeenses süsteemis, näiteks vesiniku ja hapniku ühinemise. Vesinik ja hapnik ruumalalises vahetorras 2 : 1 moodustab meile hästituntud paukgaasi. Paukgaasis reageeruvad vesinik ja hapnik pimedas väga aeglaselt. Plahvatusega aga toimub reaktsioon, kui paukgaasis tekitada elektrisäde või asetada see päikesekiirte mõju. Nii elektrisäde kui valguski aktiveerivad reaktsioonisegu molekule. Aktiveeritud ehk ergastatud molekulid on suure reaktsioonivõimega. Nad võivad omakord teisi molekule aktiveerida. On aktiveeritud molekulide hulk tarviliselt suur, siis võibki antud reaktsioon plahvatuseks toimuda.

Kuidas on aga lugu plahvatusega heterogeenses süsteemis, näiteks väävelaerosooli puhul? Kõige pealt tuleb tähendada, et väävelaerosooli osakesed aerosoolina pole indifferentse disperioonivahendit moodustavate gaaside suhtes. Nad adsorbeerivad sellest hapnikku. Ehk küll adsorptsioon iseenesest ei tarvitse veel esile kutsuda keemilist reaktsiooni, kergendab ja soodustab ta seda aga tublisti. Väga tähtsaks momendiks selle juures on see, et absorbeerunud molekulis on mõjutatud selle molekuli aatomivahelised tungid. Mõningatel juhtudel võib koguni arvata, et adsorbeerunud molekul on dissotsieerunud aatomiteks (vesiniku adsorptsioon plaatinal). See asjaolu suurendab märksa aine reaktsioonivõimet, ja pole tarvis kuigi suurt aktiveerimisenergiat, et plahvatust esile kutsuda. Nagu juba eelpool tähendatud, võivad mõningate aerosoolide puhul selle aerosooli vastaslaengutega osakesed ise selleks tõugget anda, niipea kui nende laeng teatava suuruseni tõuseb.

## Eesti põlevkiviõlide hüdreerimine ja desulfureerimine.

*Dr. phil. nat. J. H ü s s e.*

Eesti põlevkivi-tooresõli ja temast saadud destillaadid sisaldavad võrdlemisi palju väävlit. Väävliahulk tooresõlis on ca. 1,0%, kuna see üksikuis destillaates kuni 1,5%-ni tõuseb.

Väävlisisaldus ühes õli suure küllastamatusena ei võimalda põlevkiviõlist turu- ja tarvitemiskõlblikke produkte saada.

Võrreldes maaõli vastavate turuproduktidega, osutuvad Eesti põlevkiviõlist saadud õlid

mitmesuguste puudustega, missugused raskendavad nende tarvitamist ja teevad isegi selle võimatuks. Näiteks, Eesti põlevkiviõli-bensiin, nagu seda möödunud aastal Eesti Õlikonsortium Sillamäel turule laskis, sisaldab 0,4—0,55% väävlit. Umbes samasugune bensiin saadakse Riigi Põlevkivitööstuse Kohtlas ehitatavas bensiinivabrikus. Bensiin omab ebameeldiva lõhna, on kollane ja sisaldab vaigustuvaid ühendeid. Oma suure väävlisisalduse tõttu mõjub ta korrodeerivalt kokkupuutuvatele metallpindadele. Samuti on tema põlemisgaasid väävlisisalduse tõttu ebameeldiva lõhnaga ja mürgised.

<sup>1)</sup> Koll.-Zeitschrift 42, 230 (1927).

<sup>2)</sup> P. Beyersdorfer, loc. cit.

Bensiini väävlisisalduse maksimaalseks piiriks on praegu rahvusvaheliselt 0,1% võetud. Vaatamata sellele, et mitmelt poolt on katsutud tõendada, nagu ei avaldaks väävlisisaldus mingisugust olulist mõju bensiini tarvitamisele mootorites ja on soovitatud tema sisaldust bensiinis kuni 0,5%-ni lubada, on siiski 0,1% peale jäänud.

Siseturul sisseveotollide tõstmise ehk teiste kaitseabinõude varal ehk suudaksime kodumaa bensiini läbiviia, kuna välisturg, arvestades praeguse maaõli üleproduktisiooniga, jääks ikka suletuks. Siseturg ei võimalda aga mingisuguse suurema õlitööstuse ellutõusmist.

Samasuured puudused tulevad esile Eesti põlevkiviõlist saadud mootorinaftal, määrideõlidel ning gudroonil ja asfaldil. Ükski nimetatud produktist pole suutnud end täielikult läbi lüüa isegi siseturul, välisturg jääb nende ees suletuks.

Riigi Põlevkivitööstusel bensiinivabriku ehitamisele asumisel olid läbirääkimised dr. Rostiniga Berliinis, kelle leiutatud bensiinipuhastamise viis võimaldas laboratoorselt küll saada täiesti turukõlblikku produkti, kuid selle tehniline läbiviimine osutus raskeks, kui isegi mitte võimatuks. Selle järele jääd püsima vana tuntud NaOH, Na-plumbiidi ja  $H_2SO_4$ -ga puhastamise juure. See meetod, vaatamata tema kallidusele — suur bensiini kadu lahustuvuse ja polimerisatsiooni resp. kondensatsiooni tõttu — ei anna meile siiski kõlblikku bensiini. Kõik ülalloendatud puudused tulevad temas esile.

Eesti põlevkiviõlis olevad väävliühendid on väga stabiilse iseloomuga. Harilikud puhastamisviisid, nagu destillatsioon, pesemine NaOH-lahuga,  $H_2SO_4$ -ga, Na-plumbiidi lahuga jne. eemaldavad õige vähe väävli ehk tema ühendeid, kuna suurem osa jääb õlisse. Ainult tugev hüdreerimine kas gaasilises või vedelas faasis võimaldab kõrvaldada väävli õlist täielikult.

Hüdreerimine gaasilises faasis on tehniliselt raske läbi viia aparatuuri suure mahu tõttu. Seejuures tarvitav kontaktmass kaotab ruttu oma aktiivsuse reaktsiooniruumis ettetuleva polimerisatsiooni resp. kondensatsiooni ja osalt krakkimise tõttu, kattes kontaktmassi pinna. Nende, kõrge temperatuuri — ca. 300°C — juures tekkinud polimeriseerunud õliosakeste ja väävliühendite lagunemisest saadud sulfiidide eemaldamine ja lõhkumine teeb tehniliselt suuri raskusi. Kontaktmass kaotab juba lühikese aja jooksul aktiivsuse.

Kergem on tehniliselt läbi viia hüdreerimist ja desulfureerimist vedelas faasis kõrgesurve-autoklaavis vastava kontaktmassi juuresolekul.

Rida katseid, korraldatud käesoleva artikli autori poolt Tartu ülikooli juures Õlikivide uurimise laboratooriumis, andsid väga tähelepanuväärt tagajärgi, võimaldades väävlivaba põlevkiviõli-bensiini saavutada. Saadud bensiin omas meeldiva lõhna, oli värvitu ja tunduvalt suurema küllastatud iseloomuga kui seni turule lastud NaOH ja  $H_2SO_4$ -ga puhastatud põlevkiviõli-bensiin. Katsed korraldati põlevkiviõli-tooresbensiiniga ja -tooresõliga, millede omadused olid järgmised:

#### Tooresbensiinil:

|                                     |             |
|-------------------------------------|-------------|
| Erikaal . . . . .                   | 0,800,      |
| S . . . . .                         | ca. 1,0%,   |
| keeb kuni 170°C . . . . .           | 70,0 vol-%, |
| „ 170—210°C . . . . .               | 24,0 „ „    |
| S destillaadis kuni 170°C . . . . . | 0,88%,      |

|                                                                                  |             |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Kuni 170°C destillaadi lahustuvus koond. $H_2SO_4$ -s (vahekor. 1 : 1) . . . . . | 28,9 vol-%. |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------|

Katse nr. 8. juures tarvitatud tooresõli omadused:

|                              |             |
|------------------------------|-------------|
| Erikaal . . . . .            | ca. 1,0,    |
| fenoole . . . . .            | 29,0 vol-%, |
| sitkus 20°C juures . . . . . | 85,9° E,    |
| „ 50°C „ . . . . .           | 8,4° E;     |

elementaarkoosseis:

|                         |         |
|-------------------------|---------|
| C . . . . .             | 82,98%, |
| H . . . . .             | 9,66%,  |
| S . . . . .             | 0,89%,  |
| O (+Cl+N) . . (differ.) | 6,47%.  |

Kõrgesurve autoklaavi viidi ca.  $\frac{1}{3}$  mahust õli ja selle järele 10—15% õli hulgast peenikese pulbrina kontaktmassi. Kontaktmassina tarvitati peenekshõõrutud ja taandavas gaasivoolus taandatud soorauamaake, nagu seda meil Eestiski vähemal hulgal mitmel pool leidub, pruunrauamaake, minette ehk jälle kunstlikult valmistatud ja taandatud metalloksüüdide segu, nagu: 9 osa NiO ja 1 osa  $Cr_2O_3$ . Autoklaavi sulgemise järele lasti temasse 100 atmosfäärini vesinikku, ja keerlevat autoklaavi kuumutati 1—2 tunni vältusel teatava temperatuuri juures. Vastavalt kontaktmassile, kuumutamise temperatuurile ja selle vältusele astub suurem osa vesinikust reaktsiooni õliga, muutes tunduvalt viimase esialgseid omadusi paremuse poole. Muidugi võib vesiniku asemel tarvitada mingisugust vesinikku sisaldavat gaasi, nagu: valgustusegaas, uttegaas, veegaas jne., ja teda autoklaavi õlile juure anda kas korraga ehk järkjärgult, vastavalt vesiniku reaktsiooni-astumisele, et mitte tõsta esialgset survet liiga suureks.

Katsete tagajärjed on toodud alljärgnevas tabelis nr. 1.

Katsete andmeid analüüsides, selgub, et tarvitatud kontaktmassid oma reaktsioonivõime ehk aktiivsuse poolest üheväärsed ei ole. Kõige intensiivsem on  $NiO+Cr_2O_3$ -st saadud katalüsaator. Temaga algab reaktsioon, nagu vastavast kõverikust näha, juba 200°C juures; reaktsioon toimub täielikult, andes juba lühema aja vältel suurema hulga täiesti väävlivaba kergest bensiini. Nikkelkroom-katalüsaatorile järgneb oma aktiivsusega taandatud soorauamaak (Kukruselt, Virumaal) ja lõpuks taandatud minett (Saksamaalt). Taandatud soorauamaagiga algab reaktsioon ca. 340°C juures, kuna minetiga alles ca. 380°C juures.

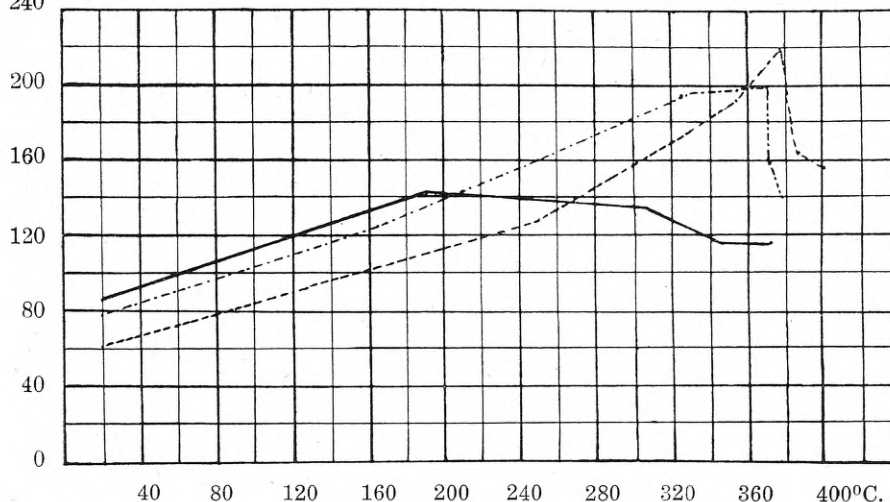


Tabel nr. 1. Hüdreerimise ja desulfureerimise katsed.

| Katse järjek.<br>nr. | Katseks<br>võetud<br>õlid | Katalüsaator                                                                             | Temper.<br>katsel<br>°C | Kuumut.<br>aeg tundi | Vesiniku<br>surve<br>kg/cm <sup>2</sup> |                  | Hüdreeri-<br>tud õli |      | Destillaat —170°C |       |                                                                           | Destillaat<br>170—220°C |      | Hüdreeri-<br>tud õli<br>sitkus °E |                | Fenooli<br>vol.-% | Hüdreerit. õli ele-<br>mentaarkoosseis |        |        |             |      |
|----------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------------------|------------------|----------------------|------|-------------------|-------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------|-----------------------------------|----------------|-------------------|----------------------------------------|--------|--------|-------------|------|
|                      |                           |                                                                                          |                         |                      |                                         |                  |                      |      | Hulk<br>vol.-%    | S-%   | lahustuvus<br>koond.<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -s<br>(1:1) vol.-% | Hulk<br>vol.-%          | S-%  | 20°C<br>juures                    | 50°C<br>juures |                   | C<br>%                                 | H<br>% | S<br>% | N<br>O<br>% |      |
|                      |                           |                                                                                          |                         |                      | enne<br>katsel                          | pärast<br>katsel | eri-<br>kaal<br>15°C | S-%  |                   |       |                                                                           |                         |      |                                   |                | Hulk<br>vol.-%    |                                        |        |        |             | S-%  |
| 1                    | Toores-<br>bensiin        | 10% taand.<br>minetti                                                                    | 300-310                 | 2                    | 0                                       | 0                | 0,8111               | 1,01 |                   |       |                                                                           |                         |      |                                   |                |                   |                                        |        |        |             |      |
| 2                    | "                         | "                                                                                        | 300-310                 | 2                    | 84                                      | 75               | 0,8077               | 0,90 |                   |       |                                                                           |                         |      |                                   |                |                   |                                        |        |        |             |      |
| 3                    | "                         | "                                                                                        | 400-410                 | 2                    | 61                                      | 4                | 0,7988               | 0,30 | 58                | 0,23  |                                                                           |                         | 19   |                                   |                |                   |                                        |        |        |             |      |
| 4                    | "                         | "                                                                                        | 370-330                 | 2                    | 76                                      | 23               | 0,7972               | 0,40 | 57                | 0,35  |                                                                           |                         | 19,5 |                                   |                |                   |                                        |        |        |             |      |
| 5                    | "                         | 15% taand.<br>soorauamaaki                                                               | 370-380                 | 2                    | 78                                      | 0                | 0,7849               | 0,25 | 63                | 0,20  | 9,4                                                                       |                         | 20   |                                   |                |                   |                                        |        |        |             |      |
| 6                    | "                         | 10% taand.<br>Ni+Cr-ok-<br>süüde (9 osa<br>NiO+1 osa<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 370-380                 | 1                    | 86                                      | 0                | 0,7710               | 0,02 | 72                | 0,03  | 8,6                                                                       |                         | 21   |                                   |                |                   |                                        |        |        |             |      |
| 7                    | "                         | do<br>aktiveer                                                                           | 370-380                 | 1                    | 98                                      | 2                | 0,7800               | 0,26 | 65                | 0,227 |                                                                           |                         | 21   | 0,34                              |                |                   |                                        |        |        |             |      |
| 8                    | Toores-õli                | 1% Mo-ga<br>15% taand.<br>soorauamaaki                                                   | 370-380                 | 2                    | 96                                      | 36               | 0,950                | 0,18 | 5,3               | 0,146 |                                                                           |                         |      |                                   | 9,5            | 2,5               | 20,8                                   | 84,23  | 11,07  | 0,18        | 4,52 |

Rõhk  
kg/cm<sup>2</sup>  
240

Surve muutus autoklaavis temperatuuri tõusuga.



— katse nr. 6.  
..... katse nr. 3.  
- - - katse nr. 5.

Ka õlid on hüdreerimiskatsel läbi teinud tunduva muutuse nii oma välisomaduste kui ka sisemise, keemilise ehituse poolest ja seda mitte ainult kergemad õlid — bensiidid, vaid ka põlevkivi-tooresõli.

Välisomaduste muutused väljenduvad: 1) värvi muutuses, mis bensiidil vastavalt hüdreerimise astmele varieerub punakast kuni kollaseni — katse nr. 6. juures, kuna tooresbensiidin omas tumepruuni, peaaegu läbipaistmatu värvi, ja tooresõli muutus läbipaistmatu mustjaspruunist roheliselt fluorestseeruvaks, õhukeses kihis läbipaistvaks, punakas-kollaseks õliks, 2) lõhna muutuses: kuna bensiidin, samuti ka tooresõli, on kaotanud põlevkiviõliledele karakterseid tunnused ja sarnaneb maaõlide lõhnale.

Keemilise koosseisu muutuses hüdreerimine väljendub: 1) tunduvas erikaalu vähenemises, ja seda iseäranis tooresõlil, 2) väävlisisalduse vähenemises, 3) lahuvuse vähenemises koond. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-s; peale selle eriti veel tooresõli juures, 4) kergemate bensiidide tekkimises, 5) sitkuse vähenemises, mille temperatuurisitkus-kõverik läheneb maaõlide omale, 6) fenoolide

vähenemises, millede hulk langes 29%-lt 20,8-le ja 7) tunduvas elementaarkoosseisu muutuses.

Kõik need nimetatud omadused on suure tähtsusega hüdreeritud õlide pärastisel raffineerimisel ja turuproduktide valmistamisel.

Iseäranis tähtis on see tooresõli juures, millest peale fenoolide eemaldamist—puuimmute otstarbeks ehk bakeliitide valmistamiseks — võiks saada kergest bensiidin, rasket bensiidin, mootorinaftat ja mitmesuguseid määrdõlisisid, mis suudavad täielikult võistelda maaõli produktiga ja suudaksid vähemalt siseturu tarvidust nimetatud õlides rahuldada. Praegu saadav tooresõli Kohtla õlivabrikus oma suure erikaalu, fenoolidesisalduse, suure sitkuse, küllastamatuse ja väävlisisalduse tõttu on väga ebasoodus algaine mitmesuguste väärtuslike õlide välja-töötamiseks.

Katsete tagajärgi kokku võttes võiks järgmist mainida:

1) Praegu teadaolevaist õlide desulfureerimise viisest annab põlevkiviõlide juures rahuldavaid tagajärgi ainult tugev hüdreerimine kõrgel temperatuuril kas gaasilises või vedelas



faasis kõrge surve all. Nendest on tehniliselt läbiviidav hüdreerimine ja desulfureerimine vedelas faasis.

2) Kontaktmassina annavad häid tagajärgi peenekshõõrutud ja taanduv gaasivoolus, nagu:  $H_2$ , CO, veegaas, valgustusegaas, uttegaas jne., taandatud soorauamaagid, pruunrauamaagid ja kunstlikult valmistatud ja taandatud metalloksüüdide segu, nagu 9 osa  $NiO$  ja 1 osa  $Cr_2O_3$ . Alla kriipsutada võiks iseäranis soorauamaaki, mida ka meil Eestis mitmel pool vähemal hulgal leidub.

3) Hüdreerimisreaktsioon algab mitmesugusel temperatuuril, vastavalt kontaktmassile,

näiteks: nikkelkroom-katalüsaatoril on see ca.  $200^\circ C$ , soorauamaagil Kukruselt — ca.  $340^\circ C$  ja Saksamaa minetil — ca.  $380^\circ C$ . Nendest kolmest kontaktmassist oma reaktsioonivõime poolest on kõige aktiivsem nikkel-kroom.

4) Hüdreerimisel käib desulfureerimisega kaasas tuntav õlide teiste omaduste muutus, tehakse õlid kõlblikuks turunõuetele vastava bensiini ja õlide valmistamiseks. Iseäranis tähelepanuväärt selles suhtes on põlevkivi-tooresõli, mis praegu saadaval kujul on väga ebasoodus algaine bensiini, kütte- ja määrdeõlide väljatöötamiseks.

## Tinavärvide lahustuvusest vees.

*Prof. ins. M. Vittlich.*

Teatavasti on tinaühendid äärmiselt hädaohtlikud inimese organismile ja seda muu seas just selle tõttu, et neist suurem osa fikseeritakse organismi teatavate elundite poolt, kuna nende mõju avaldub tunduvalt alles siis, kui asi on juba kriitiliseks muutunud.

Tina võib leiduda vees, konservides ja kosmeetilistes preparaatides (kui kestad on tinasulatised jne.). Füsioloogide arvamus tina hulga kohta vees, mida ei tuleks veel hädaohtlikuks lugeda, on õieti lahkuminevad, sest arvud kõiguvad 0,025—1,0 mg vahel liitris. See on ka arusaadav, kui silmas pidada üksikute isikute differentiaalset tundelikkust tina suhtes. Tarbevee korral peaksime aga küll asuma seisukohale, et ta peaks olema tinavaba.

Tina võib sattuda vette tinatorudest ja värvist, millega veepaagid seespoolt värvitakse. Destilleeritud ja õhuvaba vesi ei mõju metallilisele tinale, samuti ei lahustu tina kalgis vees, mille bikarbonaadid põhjustavad kaitsefilmi tekkimise tina pinnal. Nitraadid, nitriidid, kloriidid ja huumushapped soodustavad tina lahustumist.

Mõned kurvad kohalikud juhtumused andsid autorile põhjust käsile võtta eriti mennigi (punase värvi) lahustuvuse selgitamise vees, kuna selle kohta käepärast olevas kirjanduses ei leidunud andmeid. Katsed korraldati ca. ühe aasta vältel kahe puurkaevu veega ühes rööp-katsetega destilleeritud veega — tarvitades kolorimeetrist tinamääramise viisi. Võrdluslahused olid: 1) destilleeritud vesi — 0,5 mg Pb liitris ja 2) katsetatav tinavabaks tehtud kaevuvesi — 0,5 mg Pb liitris. Iga katseseeria jaoks valmistati värsked võrdluslahused. Tinasaldavus määrati Winkleri meetodi järel  $Na_2S$ -ga elektrolüüdi juuresolekul ja tumestamismeetodi järel  $NaHSO_3$ -ga. Esimene katsetamisviis osutus antud juhul paremaks.

Kaevuvete I ja II koosseis — kuivõrd see siin huvitav — oli järgmine:

|                   |           |               |
|-------------------|-----------|---------------|
| üldkalkus         | 340       | 200           |
| bikarbonaatkalkus | 230       | 160           |
| Cl keskmiselt     | 14 mg     | 50 mg liitris |
| $N_2O_5$ „        | 50—120 mg | jäljed.       |

Kuna arvud kalkuse kohta olid aasta läbi enam-vähem ühed ja samad — esinesid kloori-

ja  $N_2O_5$ -sisaldavuses õieti suured kõikumised. Mõlemast kaevust pumbati vesi paakidesse, mis olid seespoolt värvitud mennigvärnitsa värviga. Paakidest võetud veeproovide katsetamine tina peale, mida aasta kestel mitu korda läbi viidi, andis maksimaalselt 0,2 mg Pb liitris, kuna väikseim hulk oli 0,05 mg. Viimast arvu tuleb võtta ligikaudse arvuna. Suurim tinasaldavus langes kokku vee kõrgeima Cl- ja  $N_2O_5$ -sisaldavusega. Otsekohe kaevust võetud vesi ja keedetud vesigi olid tinavabad.

Laboratooriumis korraldati seejärel järgmised katsed. Loksutati destilleeritud ja kaevuveega mennigpulbrit, tinavalget, mennigi ja värnitsa kuive filmitükikesi 15 min. kuni 8 tundi. Pärast 24-tunnist selgumist määrati vee tinasaldavus, mis oli järgmine:

|                           |   |        |               |
|---------------------------|---|--------|---------------|
| Dest. vesi + mennigpulber | — | keskm. | 1,3 mg/l.     |
| „ „ + tinavalge           | — | „      | 3,5 mg/l.     |
| „ „ + mennigvärv          | — | „      | 2,5—7,5 mg/l. |
| Kaevuvesi I + mennigvärv  | — | „      | 0,2—1,3 mg/l. |
| „ II + „                  | — | „      | 0,2—1,0 mg/l. |

Neist resultaatest järgneb, et tina lahustuvus on suurim pehmes vees, olenedes lahuselevatest lisanditest, loksutamise kestvusest ja muidugi ka temperatuurist.

Võib küsida: kas on siin üldse tegemist lahustunud tinaga või ainult suspendeerunud ainetega, sest kõik proovid osutasid Tyndall-effekti, ka peale harilikku filtrimist, millest tuleb järeldada, et tina on vees osalt kolloidolekus — kas tinaseebina, -karbonaadina või -hüdroksüüdina.

Tegelikult ei ole tähtis, kas tina on molekulaar-lahus või kolloidsuspensioon. Küll on aga tähtis see asjaolu, et tarbevette võib üleminna värvist tina kuni 0,2 mg liitri peale (laboratooriumis isegi 1,3 mg), mis on mõnede füsioloogide arvamise järgi juba lubamatu kvantum. Sellepärast ei tohiks juba põhimõtteliselt veepaake seespoolt tinavärvidega värvida.

Resultaatide täpsuse kohta olgu tähendatud, et tekkivate nõrk-kollakaspruuni kuni pruuni värvingute võrdlemine kolorimeetris ei ole kerge; möödapääsamatud on ka subjektiivsed eksimused, kuid sellele vaatamata läks siiski korda teatavad piirarvud kindlaks määrata.

# Põlevkiviõlide väävlist vabastamine.

Mag. chem. T. Koern.

Viimase 2—3 aasta jooksul on suureviisiliselt korraldatud katsetega tõestatud, et praegusaja mootorile väävel kütteaines ei ole enam kahjulik. Siiski on ja jääb turul eelistatavamaks bensiin, mis väävlist vaba. Pealegi muudab allkirjeldatud õlides väävli väljahüdrogeenimine õlide mitmeid omadusi paremaiks.

Nagu keemikuil ja insenerel üldiselt teada, pole senini korda läinud, vabastada põlevkivist saadud bensiini ja teisi õlisid väävlist suurte aine kadudeta, tarvitades maaõli-(nafta)-tehnoloogia väga mitmesuguseid ja üksikasjadeni arendatud meetodeid. Selle põhjuseks osutus põlevkiviõlide keemiliselt ebastabiilne iseloom. Näiteks on nad nii õrnad kange väävelhappe vastu, et toimub viimase reduktsioon ja ühtlasi suur õlide polümeerumine ja tõrvastumine, väävelhappe-estrite tekkimine jne. — nii et sel teel pole mõeldav väävli kõrvaldamine suurte kadudeta. Teisest küljest on õlides olevad väävelühendid niivõrd stabiilsed, et ei anna tulemusi õlisid säästvate nõrkade reagentidega mõjumine.

Uurimistöös sel alal võime käesoleval aastal ära märkida laboratoorse edusammu, mis ülesande lahendas.

Kuumutades õlisid ükskõik mis otstarbeks, võis igakord tähelepanna, et temperatuuri tõusul üle teatava piiri (120—140°C) ilmus õlidesse väävelvesinik ( $H_2S$ ), isegi ninaga selgesti haistetaval määral. See nähtus viis mõttele: kas ei saaks arendada väävelühendite lagunemist väävelvesinikuni nii kaugele, et võiks sel teel kõrvaldada kogu väävli, sest väävelvesinik on kergesti kõrvaldatav. Väävelühendite labiilsesse olekusse viimine oli mõeldav soojuse abil. Et labiilne õli ise kõlblikuks jääks — kuigi muudetud kujul — selleks on, keemikule enesest mõistetavalt, nõuetav taandav ( $H_2$ , CO, või  $H_2 + CO$ ) või äärmisel juhul inertne ( $N_2$ ) keskkond.

Pärast detsembris 1928. alustatud eelkatseid selgus juulis 1929. ülesanne nende ridade kirjuhatajale järgmises vormis. —

Leida ja valmistada reagent, mis katalüütiliselt hüdrogeeniks kõik õlides olevad väävelühendid väävelvesinikuni ja väävlivabade ühenditeni, ning teine reagent, mis eraldi ehk segus esimesega samas reaktsiooniruumis kohe lõhuks väävelvesiniku, sidudes väävli taandavas keskkonnas püsiva sulfiidina ja vabastades seejuures atomaarse vesiniku ( $H \cdot H$ ), mis *in statu nascendi* astuks õlisse ja saaks sel teel ka ära kasutatud. Teoreetiline kadu seejuures on protsentides õli kaalust (%S) —  $\frac{2(\%S)}{32,06} = 0,94$ .

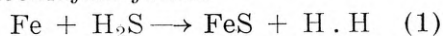
(%S). Tegelikult on õli kadu veel vähem, või tekib isegi juurekasv küllastumatu õli poolt seotava, reaktsioonikeskkonnas oleva vesiniku arvel.

Mõte osutus viljakaks ja ülesanne lahendus pärast 136 katset dr. J. Hüsse ja nende ridade kirjutaja poolt Riigi põlevkivitööstuse labora-

tooriumis. Samal alal on keemik J. Usk eduga teinud rea katseid Õlikivide uurimise laboratooriumis Ülikoolis. Osutus võimalikuks väävlist asendada vesinikuga praktiliselt täielikult isegi ühes vene õlikivist saadud „tiofeenõlis“, milles teda oli 7,73%.

*Katalüsaatorid ja väävli sidujad.* Väävelvesinikuks ja väävlivabadeks ühenditeks katalüüsides võisid arvesse tulla katsetingimusi stabiilsed metallsulfiidid. Kuna aga nende valmistamine ja regenereerimine on raskem ja kulukam kui metalloksüüdidel, siis võetigi eeskätt katsetamisele (olguigi vähemate teoreetiliste eeldustega) oksüüdid, mis ei taandu alla 400°C  $H_2$ , CO ja õliaurude mõjul ning ei anna püsivaid sulfiide. Need oleksid:  $Al_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $WO_2$ ,  $V_2O_4$ ,  $UO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $MoO_2$  ja  $CrO$  — taandatud selle püsiva oksüdatsioonistmeni 380—400°C juures  $H_2$  või  $H_2 + CO$  (veegaas\*) abil. Eriti aktiivseteks ja sobivateks osutusid  $CrO$  ja  $MoO_2$  ning nende segud.

Tekkiva väävelvesiniku lõhkujaks ja väävli sidujaks oli muidugi sobiv värskest taandatud nikkel. Selle kalliduse tõttu katsusin raua kõlblikkust. Selleks immutasin (juuli 1929) 10% rauda  $Fe(NO_3)_3$ -lahuna savisse, kuivatasin, kuumutasin ja taandasin 380—400°C juures. Sarnane mass, tükikesteks taotuna, 80 cm kõrguse kihina elektriühjus 300°C juures sidus väävelvesinikust väävli kvantitatiivselt, nii puhtast väävelvesinikust, kui ka väävelvesiniku ja bensiinaurude segust. Paarisekundilisest reaktsioonist jätkus —

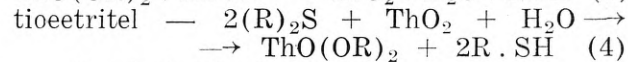
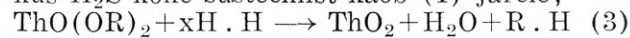


See reaktsioon, samuti maksev Ni ja Co juures, saigi aluseks edasistele katsetele koos oksüüdidega mitmesugustes kombinatsioonides.

Katalüsaatorite mõju kohta võiks märkida Houben-Weyl'i järele (III 923 j. j. 1923) reaktsioonide skeemid:

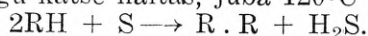


kus  $H_2S$  kohe süsteemist kaob (1) järele;



ja edasi (2), (1) ja (3).

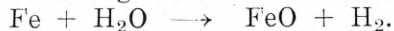
Muud väävelühendid, nagu disulfiidid, sulfoküüdid, sulfoon-, sulfiin-, sulfeen-, tiool- ja tioonhapped peaksid taanduma katsetingimusi merkaptaanideni. Tiofeenid lagunevad, eraldades  $H_2S$ . Vaba elementaarne väävel astub põlevkiviõlidega kvantitatiivselt reaktsiooni, nagu katse näitas, juba 120°C alates:



Hüpoteetilised, kuid väga tõenäolised reaktsioonid (2) ja (4) ootavad laiemaulatuslikku uuri-

\*) Selle asemel on tarvitatud senini „vesigaas“. Kuid vesigaas peaks keelemõtteliselt olema seesugune gaas, mis on ühtlasi ka vesi ( $H_2O$ ), s. t. vesi üle kriitilise temp. Veegaas aga oleks gaas, mis veest või vee abil saadud ( $H_2 + CO$ ), kuid ise vesi ei ole. Korrekt.

mist puhtate lähteainetega, töötades huvitavaid sünteetilisi, analüütilisi ja reaktsioonikineetilisi tulemusi. Katsed tuleks teha gaasfaasis harilikul surve, kui ka vedelfaasis väikses autoklaavis. — Paralleelselt kunstlikult valmistatud kontaktmassidega katsuti ka looduslikke maake. Aktiivseteks osutusid „järveraud“ ja sooraud Soomest, samuti meil leiduvad soorauadki. Nad sisaldasid Mn. Ilma oksüüdidega oksalaadist taandatud puhas raud oli vähe aktiivne, nii gaasfaasis kui vedelfaasis, olgugi, et ta 300°C juures vesiauruga kvantitatiivselt reageerus:



Gaasfaasis töötamine on lihtsam, sellepärast ka suurem hulk katseid mitmesuguste kontaktmasside tundmaõppimiseks on tehtud gaasfaasis. Selleks tegin kuus elektriühju, diameetriga 12—108 mm ja pikkusega 600—1200 mm. Küttemähisena tarvitasin CrNi-traati vesiklaasiga kõvaks tehtud asbestisolatsioonil. Üldiselt oli töö käik järgmine. — Paraja terasuurusega (1—15 mm) rauamaagid, või kunstlikult kontaktmassid, immutatud enamasti niitratidena (Mo, W ja V—ammooniumsooladena) soovitud hulgal sama terasuurusega kandjatesse, nagu: puusüsi, aktiivsüsi, silica-gel, kiisegur, pimskivi — kuumutati õhu käes ca. 500°C juures, kuni järele jäid oksüüdid. Siis asetati kontaktmass 50—100 cm kõrguse kihina vertikaalsesse elektriühju ja taandati seal enamasti 380—400° piirides  $\text{H}_2$  või  $\text{H}_2 + \text{CO}$  abil. Taandamise lõppedes lasti ahju tooresbensiini aurud, mis ahjust läbi tulles jahutajasse läksid. Järgnevas tabelis 1. on mõne tüübilise katse tulemused.

Tabel 1. Lähteaineks tooresbensiin, milles väävlit 1,06%.

| Katse nr. | Kontaktmass                                                                                        | t°C     | Aeg. sek. | S-%                    | Kui oli bensini läbi lastud K-massi kaalust % |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------|------------------------|-----------------------------------------------|
| 30        | Puhas raud pimskivil, taandatud oksalaadist                                                        | 300     | 30        | 0,82                   | 22—24                                         |
| 62        | Sooraud kukruselt, kuumutatud ja taandatud 400°C juures . . . . .                                  | 307-318 | 44        | 0,15, 0,19, 0,46, 0,52 | 1—2, 7—8, 15—16, 30—32                        |
| 37        | (V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Fe <sub>9</sub> Ni <sub>47</sub> pimskivil . . . . . | 265     | 70        | 0,45                   | 180                                           |
|           | — do —                                                                                             | "       | 105       | 0,30                   | "                                             |
| 39        | V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CrO) <sub>10</sub> Ni <sub>135</sub> aktiivsöel . . . . .           | 245     | 19        | 0,35                   | 445                                           |
|           | — do —                                                                                             | 300-310 | 40        | 0,52                   | 768                                           |

Sooraud annab tumepruunist, vastiku lõhnaga tooresbensiinist värvitu ja meeldiva lõhnaga produkti, jäädes aktiivsusest kunstlikult valmistatud kontaktmassidest siiski kaugele taha (37 ja 39).

Nagu tabel 1 järele otsustada võib, oleneb selle talitusviisi tööstuses tarvituselevõtmine väävliga küllastunud kontaktmassi regeneratsiooni läbiviidavusest samas reaktoris.

Regeneratsioon toimub Fe ehk Ni juures õhu puhumisel läbi kuuma reaktori:  $2\text{FeS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO} + 2\text{SO}_2$ , kuna katalüsaator, näiteks CrO, läheb kõrgemasse oksüdatsiooniastmesse:  $4\text{CrO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Enne õhu juhtimist reaktoris peab muidugi bensinauru välja puhuma vesiauruga. Seejuures toimub juba alla 300°C reaktsioon:  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2\text{S}$ , mis, nii meelitav kui ta ka on, ikkagi puudulikult läheb.

Terve rea regenereerimiskatsete juures ilmus 3 tüübilist takistust.—

1. Õhuga puhumisel ei lähe SO<sub>2</sub> eraldumine libedasti — tekivad ka sulfaadid, mis lagunevad alles kõrgel kuumusel, või annavad järgneval taandamisel uuesti SO<sub>2</sub> ja sulfiide.

2. Üleminekul aurult õhule, või ümberpöörduvalt, tekivad reaktoris ühelajal SO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>S, mis kokkupuutudes otsekohe vaba väävli annavad:  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Sx}$ . Viimast on praktiliselt võimata välja ajada urbest kontaktmassist.

3. Ka hästi ettetaandatud kontaktmassi pinnale tekib polümeerumise teel raske tõrvakiht. Ebatäielikult taandatud mass kattub rohke tõrvaga ja kaotab oma aktiivsuse kiiresti ning jäädavalt. Kuuma auru abil on küll võimalik osa sellest tõrvast välja puhuda, kusjuures aktiivsus tõuseb, kuid mitte täielikult.

Selle tõrva koostis oli:

|   |           |
|---|-----------|
| C | — 78,17%  |
| H | — 9,81 „  |
| S | — 0,32 „  |
| O | — 11,70 „ |

Nagu näha, on polümeerunud just hapnikühendid, kuna tooresbensiini hapnikusisaldus on ainult 1% ümber. Ei annud soovitud tulemusi katsed pikema kuumutuse teel, kontaktmasse tõrvast ja väävlist puhtaks põletada — massid muutusid lõplikult inaktiivseks. Arvatavasti on see põhjustatud kristallstruktuuri muutustest, mida võiks näidata uurimine elektron- ja röntgen-kiirtega. — Need takistused, eriti viimane, teevad teraliste kontaktmasside kasutusteguri nii väikeseks, et gaasfaasis põlevkivibensiini väävlist vabastamine hariliku surve all ei ole praegu majanduslikult mõeldav.

Katsed vedelfaasis. Samad kontaktmassid vedelfaasis surve all andsid kõigiti rahuldavad tulemused. On võimalus tarvitada kontaktmassi pulbrina ja kasutada tundidepikkust reaktsiooninaega (gaasfaasis nõuaks see võimatult suurt aparatuuri) ja — mis kõige tähtsam — katalüsaatorite aktiivsus ei kannata tõrvastumise all, sest polümeerumise teel tekkinud tõrv on õlis lahustuv ja hüdroomitakse, kui ta peaks tekkimagi, kohe õlilahus, nii et katsetel tema ilmutumist märgata ei olnud. Arvatavaks puuduseks võiks lugeda aparatuuri kallidust ja tarvilikku suuremat oskust tema käsitlemisel.

Seniste katsete tulemused võib lühidalt kokku võtta järgnevalt.—

1. Kuumutatud, jahvatatud ja 400°C juures vesinikuga ehk veegaasiga taandatud loodusliku rauamaagi (näit. sooraud) abil on võimalik nimetamisväärselt kadudeta väävლისisaldust viia alla 0,1% ja küllastust tõsta nii, et jood-



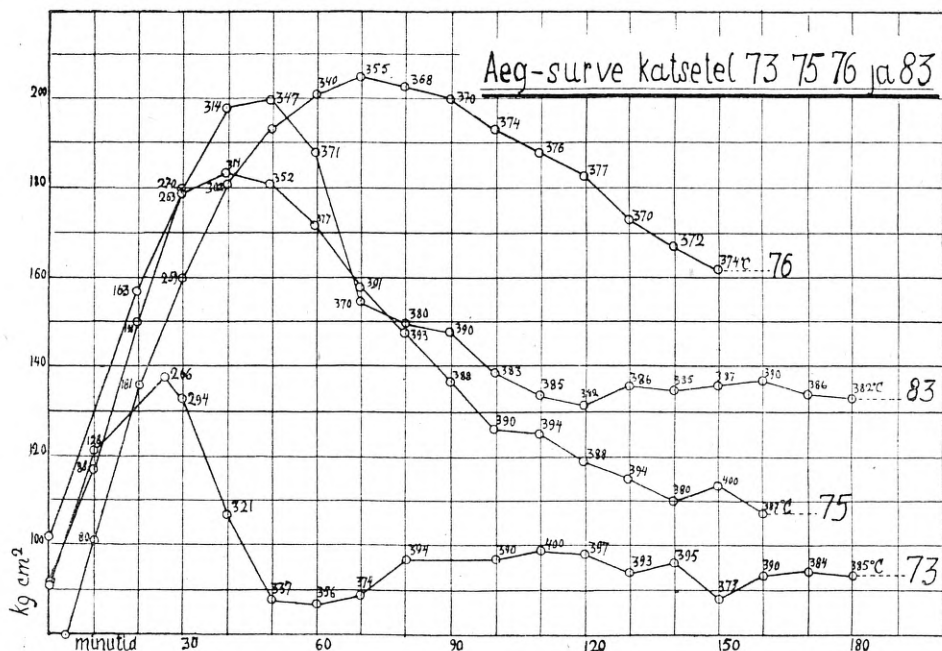
arv langeb kahekordselt. Tingimused: aeg ca. 3 tundi,  $t$  380—390°C, surve 150—250 at, vesinikukulu 80—120 m<sup>3</sup> pro tonn tooresbensiini (joodarvuga 140). Rauamaagi tarvitus 4—7% õli kaalust. Selle väheste hulga ja tema odavuse tõttu ei ole mingisugune regeneratsioon tarvilik. Kõne alla võib aga tulla tema läbikuumutamise SO<sub>2</sub> saamise eesmärgil.

2. Veel paremad tulemused annab teatava kindla koostisega aktiivmass (Cr+Ni), taandatud oksüüdidest 350—370°C juures. Eriti efektne oli väheste pulbri tarvitamine mitte puhatal kujul, vaid peenel suurepinnalisel kandjal, nagu kiiselgur. Tingimused: aeg 1—2 tundi,  $t$  360—380°C, surve 150—200 at, vesiniku kulu ehk, õigem, kasutus on suurem — kuni 200 m<sup>3</sup>/t (oleneb muidugi õli sordist). Väävlit on võimalik välja võtta igasugusest õlist praktiliselt täie-

Tabel 2.

| Katse nr. | Katsealune õli          | Kontakt-mass          | Õli erikaal |        | S-%  |           |
|-----------|-------------------------|-----------------------|-------------|--------|------|-----------|
|           |                         |                       | enne        | pärast | enne | pärast    |
| 73        | Tiofeenõli              | (CrO)Ni <sub>10</sub> | 0,888       | 0,779  | 7,73 | alla 0,01 |
| 75        | Kohtla tooresõli        | "                     | 1,00        | 0,915  | 1,0  | 0,057     |
| 76        | Põlevkivi-tooresbensiin | Puhas Fe              | 0,800       | 0,800  | 0,95 | 0,55      |
| 83        | — do —                  | Sooraud, sisaldab MnO | —           | —      | 0,95 | 0,078     |

surve langemine — vesinik astub õlisse, ja samal ajal toimub väävlil sidumine Fe ehk Ni poolt. Surve langemise lõpul on ka reaktsioon läbi, ja väävel väljas. Edasine hoidmine samal temperatuuril (21½ tundi — katse 78) muutusi ei too — surve muutub jälle ainult temperatuuri funktsioonina. Puhta raua puhul, katalüsaatorita, sarnast reaktsiooni käiku ei ole; ta-



likult — jääb sisse alla 0,01%. Seejuures on Ni kasutustegur väävlisidujana 0,5—0,7, nii et teda on tarvis ainult 3—4% õli kaalust, kui õlis on 1% S. Kalliduse tõttu on tarvilik regeneratsioon, mis ka täielikult läbiviidavaks osutus. Pärast kahekordset regeneerimist lihtkuumutusega ja järgneva taandamisega võis ka siin märgata aktiivsuse langemist. Kuid siin on kontaktmassi väheste hulga tõttu majanduslikult võimalik käsitada teda hapetega. Näiteks andis pärast 2-kordset lihtkuumutusregeneratsiooni lämmastikhappega käsitamine algolekuaktiivsuse tagasi.

Tuleb tähendada ka seda, et vedelfaasis töötades kontaktmasside kõrge kasutustegur annab regeneerimisel niivõrd suure kontsentratsiooniga SO<sub>2</sub>, et selle turulesaatmine vedela SO<sub>2</sub>-na ehk väävelhappeks muutmine näib kohustavana.

Reaktsiooni käigu illustratsiooniks toon mõne katse surve-diagrammi ja tabelis 2 mõningad andmed.

Diagrammist näeme temperatuuri tõusuga gaasi paisumise tõttu peaaegu lineaarset surve tõusu reaktsiooni  $t$  saavutamiseni. Siis järgneb aktiivse katalüsaatori juuresolekul järsk

belist näeme, et ka väävlit on küllalt sisse jäänud (76). Sel viisil käsitatud bensiinid on edasise raffinaatsioonita tarvitamiskõlbulikud, ületades omadustelt igati senini turule ilmunud põlevkivibensiinid. Talitusviis on läbiviidav ükskõik mil teel saadud tooresbensiinide, määrdeõlide jne. juures, kuid kõne alla võib tulla ka tooresõli käsitamine, sest hüdrogeenitud ja väävlit vabastatud tooresõli järgnev krakkimine annab hoopis paremad tulemused, nagu sellekohane katse näitas.

Talitusviisi tööstuslik tasuvus oleneb tarvismineva veegaasi ja vesiniku hinnast. Eelkalculatsioonid näitavad, et vesiniku hind ei tohi ületada 12—15 senti kantmeetrit, mis arvata-vasti ka kättesaadav.

Praegu on talitusviis oma arenemisel laboratoorse järgu lõpul — keemikud võivad anda aluse, millele tuleks rajada tööstuslik katse mõne seni vähe tuntud konstruktiivse detaili selgitamiseks ja sobivamate leidmiseks, samuti vesiniku valmistuskulude määramiseks meie oludes.

Lõpuks avaldan südamlikku tänu Riigi põlevkivitööstuse laboratooriumi juhatajale hra K. Luts'ule, kelle alalise hoole all katsed on tehtud.

# Tallinna linna gaasivabriku tõrva omadusist.

Dr. phil. nat. A. Puksov.

Statistilisil andmeil on Eestisse sisse veetud kivisöe-kõrgetemperatuuritõrva järgmistes hulkaades Rootsist, Inglis- ning Saksamaalt: 1926./27. a. — 1050.8 t 136.092 kr. väärtuses ja 1927./28. a. — 1072.9 t 139.493 kr. väärtuses.<sup>1)</sup>

Selle nähte vastu ei saaks midagi ette tuua, kui meie omamaa kivisöe-kõrgetemperatuuritõrva produktsioon täitsa puuduks ehk viimase kvaliteet nii madal oleks, et tema tõrva tehnilistele tingimustele ei vastaks.

Tõepoolest ei ole aga neid sissevedu vabandavaid põhjusi olemas, ja sellepärast ei ole ka mingisugust alust importeerida välismaalt nii suurel hulgal kaupa ajal, kus üldine majanduslik kitsikus end tunda annab ja kus riigi pingutused on juhitud väliskaubanduse aktiveerimisele.

Eesti kahes gaasivabrikus, Tallinnas ning Tartus, produtseeritakse aastas (1926) 212.8 t kivisöetõrva. See kvantum ei ole kuigi suur. Sellegi peale vaatamata on Tartu gaasivabrikul juba läinud aastal tõrva realiseerimisega raskusi olnud. Käesoleval aastal ulatub see nähe osalt ka Tallinna gaasivabrikuni. Sealjuures püsib välistõrva sissevedu endisel kõrgusel, vaatamata sellele, et meie gaasitõrv välistõrvast parem on, nagu järgnevast näeme.

Nagu kuulda, reklaamivad välistõrva importöörid ostjaile oma kaupa kodumaa kivisöetõrva mahategemisega. Meie oma kivisöetõrv jooksvat vihmaga katuselt maha, minevat rabedaks, söövat katusepapile augud sisse, muutuvat ajajooksul tuhmiks ja pruuniks. Need pahad kivisöetõrva omadused olla põhjustatud asjaolust, et gaasivalmistamiseks osaliselt (12.5% 1928. a.) põlevkivi tarvitatakse. Algult peale peab kinnitama, et need kuuldused põhjendamata on.

Tallinna gaasivabriku tõrva iseloomustamiseks ning tema võrdlemiseks rootsi ning inglise tõrvaga on tehtud rida analüüse ning katseid, mille tulemused allpool toome. —

Vett sisaldavad tõrvad järgmiselt:

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| inglise tõrv               | — 0.5%, |
| rootsi tõrv                | — 2.9%, |
| Tallinna gaasivabriku tõrv | — 1.1%. |

Juba veesisaldavuse poolest on siis Tallinna gaasivabriku tõrv parem meie turul laialdase kuulsuse osaliseks saanud rootsi tõrvast.

Järgnevad andmed fikseeritud süsiniku kohta:

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| inglise tõrv               | — 6.0%, |
| rootsi tõrv                | — 6.3%, |
| Tallinna gaasivabriku tõrv | — 28.%. |

Need arvud näitavad, mitu % on tõrvas külluslik lahumatut ainet. Teatud liiki otstarvete jaoks (nagu katuseetõrvamine) on soovitatav kõrge fikseeritud süsiniku hulk tõrvades. See takistab tõrva mahajooksmist katuselt peale

tõrvamise. Sarnase tõrvaga kaetud katus on nagu tiheda kitikorraga kindlustatud vee mõjude vastu. Kõrge fikseeritud süsinikuga tõrvast ei sublimeeru nii kergesti osaliselt mõned komponendid.

Vanade pragenenud katuste katmisel on soovitatavam tarvitada just sarnast kõrge fikseeritud süsiniku sisaldavusega tõrva, sest ta katab nagu taignaga kinni praod, käigud katusepapi kiulisesse keskkonda. Kui meie aga tarvitaksime samaks otstarbeks tõrva madala fikseeritud süsiniku sisaldavusega, enam õlise iseloomuga — ei suudaks pragude peale pandav tõrv neid mitte sulgeda vee sissetungimise vastu, sest sarnane tõrv valguks kapillaarsuse tõttu papi kiudesse laiali.

Kivisöetõrvaturul välismail valitseb juba pikemat aega seisukord, kus pakkumine ületab nõudmise. Selle nähte kõrval võib leida kuulutusi, kus otsitakse horisontaalretortide tõrva: Gas- und Wasserfach, Heft 23 (1930), lk. 43, „Gasanstaltsrohter nur von Horizontalretorten herstammend laufend gesucht. Auch aus dem Auslande. Direkte Werksofferten unter G 292 an die Expedition ds. Bl.“

Intensiivne on nõudmine horisontaalretortide tõrva järele just sellepärast, et see sisaldab palju fikseeritud süsinikku. Tallinna gaasivabriku tõrv on horisontaalretortides saadud ja sisaldab samuti palju fikseeritud süsinikku.

Meile Eestisse importeeritud inglise ja rootsi tõrvad, nagu fikseeritud süsiniku % näitab, ei ole horisontaalretortide tõrvad, vaid vertikaalretortides ehk kammerahjudes saadud. Et need tõrvad nii kohased katuste katmiseks ei ole, järgneb eemalööldust. Sellegi peale vaatamata eelistatakse teda asjatundmatult omamaa kaubale. Nagu eelpooltoodud kuulutusest järeldada võib, ei jää meie tõrv realiseerimata, vaid teda võib eksporteerida. Kuivõrd sarnane seisukord ratsionaalne ehk kasulik on rahvamajanduslikult, võib igaüks loogiliselt järeldada.

Tallinna gaasivabriku tõrva iseloomustamiseks olgu toodud veel järgmised andmed:

|                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------|------------|
| Tõrva erikaal on (15°C)                                              | 1.257,     |
| tuhka . . . . .                                                      | 0.043%,    |
| fenooli ja vees lahustuvate ainete hulk . . . . .                    | 0.055 g/l, |
| destillaati kuni 170°C . . . . .                                     | 2.8%,      |
| annab 15°C juures nõuetele vastava kuiva pinna juba 24 tunni järele. |            |

Nagu nendest andmetest näha, vastab Tallinna gaasivabriku tõrv täiesti tehnilistele normidele, millised on üles seatud kivisöetõrva suhtes. Ja suurem gaasivabriku tõrva tarvitaja E. V. Raudteede varustusvalitsus, kes kasutab tõrva toodud andmetel, ei ole rahulolematust avaldanud.

Nüüd vaatleme lähemalt gaasi saamiseks osaliselt tarvitatava põlevkivi mõju gaasitõrva omadusile. Gaasiajamiseks tarvitatakse parimat inglise Thornley, Londonderry, Wear-

<sup>1)</sup> Eesti Statistika 1927., 1928. a.

mouth'i gaasisütt 87.5% ja põlevkivi 12.5%. Saadav tõrv on samasuguses vahekorras.

Kui nüüd oletada, et retortides 1100°C juures põlevkivist saadud tõrv oleks samasuguste omadustega, nagu generaatorites 450°C juures saadud põlevkivi-madaltemperatuuritooresõli, ka siis ei suudaks need 12.5% põlevkivitõrva kuigipalju muuta inglise kivisöest saadud horisontaalretortide tõrva omadusi. Segatõrva omadused oleksid vaid vähe muutunud, võrreldes puhtkivisöetõrvaga. Meil oleks ikkagi tõrv, millel kivisöetõrva omadused.

Tegelikult on aga asjalugu nii, et retortides saadud põlevkivitõrval ei ole sugugi sarnadust põlevkivitooresõliga. Põlevkivi-gaasitõrva on uurinud igakülgselt Tartu Ülikooli juures mag. J. Põlluman prof. P. Kogermani juhatusel. Selle töö andmetel võib öelda, et põlevkivi-gaasitõrv on analoogne kivisöe-gaasitõrvale. Kui võrd põlevkivi-gaasitõrv sarnaneb kivisöe-gaasitõrvale, on näha järgmisest tabelist, kus tõrva iseloomustavad andmed kõrvuti paigutatud:

|                                  | Kivisöe-<br>tõrvas 1) | Põlevkivi-<br>gaasitõrvas <sup>2)</sup> | Kohtla too-<br>res ölis <sup>3)</sup> |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|
|                                  | %                     | %                                       | %                                     |
| Fenoole . . .                    | 2.0                   | 3.5                                     | 22.4                                  |
| Happeid . . .                    | —                     | —                                       | 4.0                                   |
| Naftaliini . .                   | 6.0                   | 5.5                                     |                                       |
| Püridiini . . .                  | 0.3                   | 0.3                                     |                                       |
| Antratseeni . .                  | 2.0                   | 2.2                                     |                                       |
| Fikseeritud sü-<br>sinikku . . . | 24.0                  | 27                                      | 0.0                                   |
| Vett . . . . .                   | 4.0                   | 1.1                                     | 1.0                                   |
| Kergeid ölisid<br>70°—170°C .    | 2.5                   | 2.1                                     | ca.2                                  |

Olgu siinjuures veel toodud andmed elemen-  
taaranalüüsi kohta:

|                                            | Süsinikku (C)<br>% | Vesinikku<br>% | O+N+S<br>% |
|--------------------------------------------|--------------------|----------------|------------|
| Kivisöetõrvas <sup>4)</sup>                | 85.3               | 7.3            | 7.3        |
| Põlevkivi-<br>gaasitõrvas <sup>5)</sup>    | 88.6               | 6.2            | 5.2        |
| Kohtla toores-<br>ölis <sup>6)</sup> . . . | 83.0               | 9.7            | 7.3        |

Nendest toodud andmetest võib juba järeldada, et Tallinna gaasivabriku tõrv, mis sisaldab 12.5% põlevkivi-gaasitõrva, ei või oma mõju poolest katusepapile ja vastupidavuse suhtes ilmastikule kuidagi erineda puhtkivisöe-gaasitõrvast.

Sama keelt räägivad andmed, mis saadud praktiliselt gaasivabriku hoonete katuste katmisel selle segatõrvaga. Juba pikemat aega tarvitatakse selleks tööks ainult oma produktsiooni tõrva. Vaatamata, et papp on katusele peale pandud juba vähemalt 15 aasta eest, ei ole nähtavale tulnud mingisuguseid defekte, ja katuste väljanägemine on kõige parem. Majaperemehed, kes otsekohe ise tõrva vabrikult võtavad ning tõrvamistööd isiklikult tunnevad, on tõrvaga samuti rahul.

Võrdlevate andmete saamiseks selle kohta, kuidas tegelikult mitmesugused tõrvad katusel ilmastikule vastu peavad, on katusetõrvamisi samades tingimustes ette võetud mitmesuguste tõrvadega. Esialgu võib niipalju ära märkida, et otsekohe tõrvamisele järgnenud vihma abil tõrva mahapestavus on kõige väiksem Tallinna gaasivabriku tõrval. Siin annab ennast ilmselt heas mõttes tunda Tallinna gaasivabriku tõrva kõrgem fikseeritud süsiniku sisaldavus, millest varemalt juttu oli.

Kümne aasta eest, kui gaasi valmistati vaid põlevkivist, oli võimalik tarvitamiseks saada puhtpõlevkivi-gaasitõrva. Katuste tõrvamiseks oli see väga kohane. Sealjuures tuli esile ka tema iseäralik kõlbulikkus raualakina tarvitamiseks. Ta püsis väga hästi gaasipuhastuskastide plekk-kaantel, kus naljalt ükski katteaine pikemat aega vastu ei pea. Ka tarvitas sama tõrva laevade katmiseks Noblessneri laevatehas.

Eelpoolseisvast tuleb järeldada, et välismaa import-kivisöetõrval ei ole mingit paremust kodumaal valmistatud kivisöetõrvaga võrreldes. Sellega ei ole ka õigustatud välisturu kauba ostmine tarvitajaskonna poolt. Intensiivset tõrva sissevedu võiks seletada vaid importööride aktiivsusega ja välismaa produtsentide tungiga oma tõrva üleproduktsioonile turgu leida.

## Fenolaadi analüüsist ja omadusist.

Dipl. keem. K. Luts.

Fenolaadis leiduva neutraalõli määramiseks on kaks meetodi olemas, mis oma tulemusel suuri lahkuminekuid annavad. Nii leiti sellel suvel ühes fenolaadis „Riikliku katsekoja“ meetodi järele alla 3% neutraalõli, kuna „raudtee“-meetodi järele 11% saadi ja veel enamgi oleks

leitud, kui ettekirjutatud ekstraheerimisi (pesemisi) oleks jätkatud.

Jättes esialgu kõrvale küsimuse, miks seda lahustunud neutraalõli üldse taga kiusatakse ja mis suhtes ta liipris kahjulik on, vaatleme tema määramise meetode. — Mõlemad meetodid tarvitavad neutraalõli määramiseks ekstraktsiooni selle vahega, et raudtee meetodi järele neutraalõlide leidmiseks peab fenolaati korduvalt ekstraheerima, ja kõik, mis selle juures kätte saadakse, loetakse neutraalõlisk, kuna riikliku katsekoja meetodi järele neutraalõli fenolaadist ühekordse pesemisega saadakse ja saadud neutraalõli seebikiviga pestakse, et temasse kaasatunud fenoole kõrvaldada. Suur vahe on talituse kiiruses: raudtee meetodi järele kestab

1) Hugo Starche. Gasbeleuchtung u. Gasindustrie 1913, lk. 541.

2) Joh. Põlluman. Põlevkivi kõrgetemperatuur-tõrva iseloomustamine, Tartu 1930.

3) P. Kogerman. Oil-Shale Industry of Estonia 1927.

4) Kalender für das Gas- und Wasserfach 1927, II osa, lk. 292.

5) Joh. Põlluman, loc. cit.

6) Riigi põlevkivitööstus 1918—1928.



määramine päev ja kaks, kui kihid halvasti eralduvad, katsekoja meetodi järele on vastus kindlasti samal päeval käes.

Edasi võib raudtee meetodi järele neutraal-õli sisalduse kohta saada rea arve, mis suurenevad pesemise arvude kohaselt, katsekoja meetodi järele saadud arv suurenedagi ei või. Kahjuks on ka viimasel meetodil puudus küljes, mis katsekoda sundis omal ajal raudtee meetodi revideerimisele võtma, nimelt võib sagedasti leida negatiivseid arve neutraalõlide hulga. Kust ilmuvad negatiivsed arvud? Raudteevalitsuse esindajate seletuse järele — puudulikust või mitte küllalt hoolsast talitamisest analüüsimisel. Tegelikult ei ole aga see nii. Negatiivsed neutraalõli arvud ilmuvad ekstraheeriya aine lahustuvusest fenolaadis. Seda on kerge mahuliselt konstateerida. Teatavatel kordadel, s. o. siis nimelt, kui leitakse negatiivseid arve, on fenolaadi maht peale neutraalõlide ekstrakttsiooni suurem kui ta algul oli, sellest hoolimata, et osa neutraalõlist on ekstraheerivasse vahendisse läinud ja selle tumedaks värvunud. Hari-likus eralduslehtis seda mahu muutust muidugi ei ole märgata, aga kui katse teha allpool kirjeldatud mahumõõtjaga, siis on mahu juurekasv neil juhtudel selgesti näha.

Ekstraheeriya vahendi lõplik kaal  $p$  on selle nähtuse tagajärjel alati algebraline summa tema algkaalust —  $P$  —, temasse tulnud õlidest —  $n$  — ja tema enese äraminekest fenolaadisse —  $p_1$ :

$$p = P + n - p_1.$$

Kui  $p_1$  on suurem kui  $n$  — ongi „negatiivne“ arv käes.

Negatiivsed arvud ei ole seega tegija süü, vaid olenevad fenolaadi omadusest ja analüüsi käigus tarvitatud ekstraheeriya aine lahustuvusest. Ekstraheeriya vedeliku bensiinisse jäämist võib katsekoja meetodi korral kergesti konstateerida. — Hakatagu destilleerima seda fenolaadi lahu, kust on neutraalõlid välja pestud. Seal võib leida igakord bensiini ja mitte ainult tilgad, vaid terved kantsentimeetrid.

Huvitav on, et vesi ehk seebikivilahud fenolaadi juuresolekuta ei oma seda lahustavat võimet: bensiin neisse ei tungi.

Järjekult analüüsi käiguks peab võtma vedelikku, mis ise võimalikult vähe fenolaadis lahustuks. See annaks siis ekstrakttsiooni korral maksimaalseid neutraalõlide hulki.

Selleks märksa paremaks aineks on ksülool. Ka teda jääb fenolaadilahusse, kuid juba see asjaolu näitab tema paremust, et neil juhtudel, kus põlevkivibensiin ja bensool andsid negatiivseid arve ja toluool väikse positiivse — andis ksülool kindla positiivse arvu.

Neutraalõlide hulk fenolaadis, milles oli 20% kogufenoole:

#### Kaaluliselt:

| Raudtee meetod (neli korda pestud) | Katsekoja meetod | Katsekoja oma, kuid fenolaadist bensiin välja destilleeritud |
|------------------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------|
| 5,0%                               | negatiivne       | 1,0%                                                         |

#### Mahuliselt:

| Põlevkivi bensiiniga | Bensooliga | Toluooliga | Ksülooliga |
|----------------------|------------|------------|------------|
| Negatiivne . . . . . | 0,3%       | 1,1%       | 1,7%       |

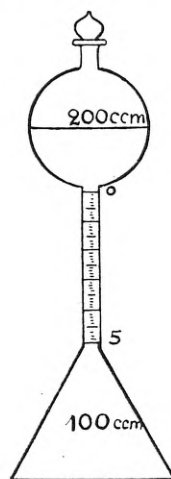
Et leitav neutraalõliprotsent nii palju ole-  
neb talitusviisist ja ekstraheerivast vedelikust, siis peab juba ette selge olema, et kõik määramise meetodid, ka mahuline ühes arvatud, ei suuda rohkem anda kui ainult ligikaudse pildi fenolaadis leiduva neutraalõli hulga.

„Õige“ neutraalõli hulga teadasaamiseks on vististi vaja pikka ainete pesemist: fenolaati neutraalõlist ja neutraalõli temasse tunginud fenolaadist. Kuid et need talitused ajaröövijad on, sellepärast on tööstusel vajalik leida konvetsionaalne meetod, mis oleks lihtne ja kiire ning laseks end igalpool ühte viisi reprodutseerida, mitte olenedes talitajast isikust.

Olles isiklikult selle poolt, et neutraalõli fenolaadis kahjulik ei ole ja et tema tagaajamine ekslik võte on, panen ette, nii kaua kui veel kestab võõriti vaade neutraalõli peale, tarvitada tema leidmiseks järgmist lihtsat ja kiiret volumetrilist meetodi.

#### Mahuline meetod neutraalõlide määramiseks fenolaadis:

Määramine sünnib erilises, kahekuulilises kolbis. Alumise nõu maht kuni kitsal kaelal oleva 0-märgini on 100 sm<sup>3</sup>. Pealmise kuuli maht on pisut üle 200 sm<sup>3</sup>. Kitsal kaelal on jagamiskriipsudega 5 sm<sup>3</sup> ära jaotatud. Kriipsude vahe on 0,05 sm<sup>3</sup>.



Toatemperatuuril seisnud mõõtnõusse lastakse pipetist 25 sm<sup>3</sup> 15%-list NaOH-lahu, mis samal temperatuuril seisnud on. Siis täidetakse alumine nõu pipeti abil kuni 0-märgini fenolaadiga. Selle peale valatakse 100 sm<sup>3</sup> ksülooli. Korgiga suletud nõu asetatakse soojenemiseks veerandtunniks 50° sooja termostaati ja keeratakse nõu peale soojenemist vedelikku-  
de segunemiseks korgiga allapoole, 45° all viltu.

Kui kõik vedelik suuremasse kuuli on üle joosnud, keeratakse nõu tagasi püstloodi (korgiga ülespoole) ja oodatakse, kuni alumine nõu on täitunud. Sama tegevust (viltu ümberkeeramine ja tagasisaad püstloodi-seisandisse) korratakse niikaua, kuni kokku 20 liigutust on tehtud.

Segamine lõpetatud, asetatakse nõu uuesti 50° palavasse vette ja lastakse selles kihtide eraldumise eesmärgil tund aega seista.

Lõpuks asetatakse nõu toatemperatuuri-termostaati jahtuma ja loetakse poole tunni pärast näitamine kaelal.

Saadud fenolaadi kahanemise arv kantsenti-meetrites, jagatud 0,75-le, annab neutraalõlide hulga volumeetriliselt.

Mõnede loomulikult tärkavatele küsimustele olgu ette vastatud.— Kas neutraalõliprotsent muutub, kui nõu keeramist 20 korra asemel enam, näit. 40 korda, teha? Muutub vähe: 1,5% asemel leiti 1,8%.— Kas ekstraheeritud neutraalõlid sisaldavad ise fenooli? Üks määramine, kus neutraalõli oli 4,0%, ei näidanud fenoolide juuresolekut.

Missugused on selle meetodi paremused? Kõige pealt ta on kiire! Kahe tunniga on vastus käes. Ta nõuab äärmiselt vähe tööd. Laseb end suure täpsusega korrata. Ei anna negatiivseid arve. Üks raske emulsiooni pudru tekkimise juhul sai kõrvaldatud soojendamise-vee temperatuuri tõstmisega kuni 75°-ni. — Vedelikke ei saa temas kuidagi kauem, kiiremini, tugevamini või laisemini loksutada: käänamiste arv on ette kirjutatud, ja miskit loksutamist üldse ette ei võeta.

Võrdlevad andmed kaaluliste ja mahulise meetodite vahel %.

| Raudtee meetod neljakordse pesemisega | Riikliku Katsekoja meetod | Katsekoja meetod, kuid ühendusees bensiini väljaajamisega fenolaadist | Mahuline ksülooliga |
|---------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|
| —                                     | —                         | 2,1                                                                   | 2,7                 |
| 5                                     | neg.                      | 1,5                                                                   | 1,7                 |
| 4,7                                   | neg.                      | 1,6                                                                   | 2,3                 |
| 3,3                                   | 0,1                       | 1,7                                                                   | 2,5                 |
| 5,7                                   | neg.                      | 2,4                                                                   | 2,5                 |
| —                                     | neg.                      | 2,3                                                                   | 3,1                 |
| 4,6                                   | 0,1                       | 2,4                                                                   | 3,6                 |
| 4,4                                   | 0,8                       | 2,6                                                                   | 4,0                 |
| 4,8                                   | 0,5                       | 2,4                                                                   | 3,3                 |
| 5,8                                   | 1,0                       | 2,9                                                                   | 4,2                 |
| 6,2                                   | 1,2                       | 2,7                                                                   | 3,9                 |
| —                                     | neg.                      | 1,7                                                                   | 2,2                 |

Kuid võttes tarvitusele selle meetodi, peab meeles pidama, et ta samas fenolaadis, kus katsekoja meetod leiab normile vastavalt neutraalõlisid, leiab neid märksa enam, ja sellepärast peab uuele meetodile üle minnes paratamatult tõstma lubatava neutraalõlide hulga tehnilistes tingimustes. Paar aastat tagasi lubas raudtee fenolaadis neutraalõli kuni 5% — mis üle selle, ei käinud maksu alla. See nõue peaks tagasi tulema, siis langeksid soovimatud tülid ära.

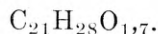
Fenolaadi analüüsist rääkides peab nimetama veel tema omadusi, millistel on mõju analüüsi andmetele.

Esimene, mis neutraalõlide täpsat määramist takistab, on fenolaadi hüdroolüüs. Erilisi mõõtmisi selles suhtes tehtud ei ole, kuid arvestades sellega, et juba karboolhappe kaaliumisool teatavasti kuni 3,05% on hüdroolüüsunud, peab meie fenolaadile sellest arvust mitmekordse oletama, sest meie kõrgemad fenoolid on kahtlemata mitu korda nõrgemad kui karboolhappe. Karboolhappe molekulaarkaal on 94, kuna meie fenolaadil oli 294, 295, 304 ja 309, keskmiselt 300.

Fenolaadist ekstraheeritud fenoolidel oli elementaaranalüüs:

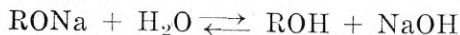
C . . . . . 81,88%,  
H . . . . . 9,17%,  
O . . . . . 8,95%

ja molekulaarkaal 304, kust järgneb ligikaudne empiiriline valem



Nii kuuluvad meie fenoolid kõrgete derivaatide hulka, järjekult peab nende happesuse nõrk olema ning nende hüdroolüüs suur.

See suurendatud hüdroolüüs annabki osa fenooli neutraalõlidesse, kui viimaseid ekstraheerida. Ei aita seebikivi lisamine, sest kui tasakaalu valemist



paremal pool ühe tasakaaluteguri välja viime (ekstraheerime), peab paratamatult uus osa hüdroolüüsi tõttu tema asemele astuma. Seda teoreetilist lauset kinnitavad hra M. Kand'i andmed, kes ekstraksiooni korraldes ikka uusi õlihulki sai. Eriti tugevasti ekstraheerib meie fenolaati eeter ja CS<sub>2</sub>. Eetriga ekstraheerides leiti ühes fenolaadis 6,6% neutraalõli, kuid 1,5% oli seal hulgas puhtaid fenooli.

Et hüdroolüüs kõrgematest fenoolidest peale hakkab, siis avaneb siit isegi uus „külm“ fenoolide fraktsioneerimise võimalus. Puhtaid fenooli on ekstraheerinud G. Vaon ja S. Paira, Zentrbl. 234. 1930. II „Über die Extrahierbarkeit der Phenole durch Äther aus ihrer alkalischen Lösungen“. Sama autorite töös, Zentrbl. 1431. 1928. II, on näidatud, et võib puhtaid fenooli välja ekstraheerida eetriga kuni 88%, CCl<sub>4</sub>-ga 25% jne.

Arvestades fenolaadi molekulaarkaaluga — 300 — ja oletades, et fenoolides on ainult üks hüdroksüülrühm, saame seebikivisisalduse jaoks fenolaadis arvu 12,4%.

Fenolaadi omadustest on tuntud tema muutus vabadeks fenoolideks ja soodalahuks süsihappe mõjul, niisama ka tema hüdroolüüs veega lahjendamisel, mistõttu vesilahusse vabad fenoolid ilmuvad, ja selge fenolaat sogaseks läheb. Eraldunud fenoolide osad on nii väiksed, et nende hulgaline ilmumine ja mäng alles ultramikroskoobis on hästi näha. Tekkinud peen soga (emulsioon) püsib muutumatult kuude kaupa, nagu üks Valgast kaasatoodud emulsiooniproov näitab, mis kolm kuud ühesugusena seisab. Emulsiooni püsivus oleneb muidugi osade vähesest läbimõõdust, sest õliosad, mille läbimõõt alla 1 mikroni, teatavasti enam omavahel ei ühine.

Vähem tuntud on järgmine fenolaadi omadus: *paksenemine õhuhapniku mõjul*. Fenolaat, millest nädala jooksul süsihappevaba õhku peente mullidena läbi lasti, muutus paksuks kleepuvaks aineks. Nähtavasti toimub kiire polümerisatsioon, mille olemasolu liiprile väga soovivat on.

Paksuksmuutumisega läheb aga üks osa temast seebikivis lahustumatuks, s. o. muutub „neutraalõliks“. Kui kiiresti fenoolide polümerisatsioon ka harilikul temperatuuril toimub, näitab üks madalasse plekkkarpi aastaks seisma jäänud proov: fenolaadist saadud vedelad fenoolid olid aasta vältel toas seistes muutunud

pehmeks gudrooniks sulamispunktiga 20° K & S järele.

Tulles tagasi neutraalõli juuresolekule fenolaadis, ei leia ma mingit põhjust, miks neutraalõlid peavad fenolaadist ära jääma. Kui nad kahjulikud on, kuidas siis immutamine tootesõliga võimalik on, kus neutraalõli 70% moodustab? Küll on aga kahjulik seebikivi ülemäär teoreetilisest hulgast, sest niikaua, kui immutatud liipris on veel vaba seebikivi, on fenolaat

temas väljahutaval kujul. Alles peale selle, kui õhusüsihape on vabaseebikivi soodaks muutnud, algab fenolaadi kasulik lammutamine vabadeks fenoolideks.

Mida enam vabaseebikivi liipris, seda kauemaks on edasi lükatud see kasulik protsess, ja seda rohkem jõuab vahepeal vihm ja voolav vesi liiprist fenolaati välja viia, nõrgendades tema edaspidist vastupanu mädanemisele.

*Rügi põlevkivitööstuse laboratooriumis.*

## Põlevkivikütte kontrollist.

*Dr. phil. nat. A. Puksov.*

Kütteaine ratsionaalsel ärakasutamisel ei ole ükskõik, missugused nähted kaasas käivad kütteaine kõrgematesse temperatuuridesse satumisel. Kõrgemate temperatuuride mõjul toimub kütteaine dekompositsioon, kusjuures tekitavad gaasid, tõrvaaurud, ning järele jääb hästi süsinikurikas aine — koks.

Arvukad kivisööliigid eraldavad soojust mõjul lenduvaid aineid väga mitmesugustes hulkades. Antratsiidi lenduvate ainete % on kõigest 5 (vesi + tõrv + gaas). Pikaleegilistes kivisütes, mis on lenduvate ainete suhtes rikkamaid, kõigub viimaste hulk 30% ümber (koksi 70%). Kui võrdleme neid arve põlevkivi vastavate arvudega, siis näeme, et kivisüsi ja põlevkivi soojuste mõjul muutuvad erinevalt. B-kihi põlevkivi annab Fischeri aparaadis, orgaanilise aine peale arvatuna (ühe analüüsi andmeil) õli 60%, gaasi ja kadu 16.1%, vett 7.3% ja koksi kõigest 16.6%. Suurem hulk põlevkivist soojuste mõjul tekkinud ainetest on lenduvad.

Resti pinnal oleva kivisöe põlemisel esimese nähtusena on süsiniku osaline põlemine — CO tekkimine. See gaas on kergesti põlev sekundäärse õhuhapniku kaasabil. Kivisööleek on lühike (aurusüsi). Koksiga kütmisel näeme koksi pinna lähedal sinakat leeki, kus toimub CO oksüdeerumine süsihappeks — CO<sub>2</sub>. Lühidalt: kivisöe põlemisreaktsioon toimub osalt kütteaine kihis, osalt selle pinna lähedal, kusjuures leegis kulgeb reaktsioon kergesti põlevate gaaside (CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) ja õhuhapniku vahel.

Põlevkivi puhul on meil tegemist teissuguste nähtetega kütteruumis. Kui põlevkivi satub 400—500°C temperatuuri mõjupiirkonda, laguneb põlevkivi orgaaniline aine sarnaselt, et tekib suur hulk lenduvaid aineid: gaasi (16.1%) ning õliaure (60.0%). Esimese nähtena ei ole siin restil osaline põlemine, nagu kivisöe ja koksi juures, vaid peamiselt põleva aine kuiv destilleerumine. Põlemisprotsess toimub mitte kütteaine pinnal — restil, vaid kütteruumis — kütteaine kihi kohal, kui seal küllaldaselt hapnikku leidub. Täheandab, juba ajaliselt algab põlevkivi põlemisprotsess hiljem ja toimub gaasilises faasis. Teiseks erineb kütteruumis toimuv gaasilises olekus olevate ainete põlemine.

Kivisöe või koksi puhul on tegemist kiiresti ja madala temperatuuri juures algava (300°C) CO põlemisega. Kuigi kütteruumi temperatuur võrdlemisi madal võib olla, põleb CO ikkagi süsihappeks.

On meil aga tegemist kütteruumis suurte hulkade õliaurudega põlevkivist — peab kütteruumi temperatuur kõrgem olema, et põlemine üldse algaks (600—800°C). Põlemisprotsess on siin aeglasem, sekundäärõhu tarve hästi suurem kui kivisöe- ehk koksikütteil. Täielikuks põlemiseks on alati tarvis, et küttegaasid põlemiseks tarviliku õhuga hästi segatud oleksid. Võib tarviliku hulga sekundäärõhku kütteruumi saata — sellegi peale vaatamata võib põlemine ebatäieline olla, kui gaaside ja õhu homogeense segu saavutamiseks tarvilikku hoolt üles ei näidata. Põlevkivi tarvitamisel on seda asjaolu eriti tarvis silmas pidada, sest tarvilik sekundäärõhu hulk on siin suurem ja raskete süsivesinikkude (õliaurude) difusiooni kiirus hästi väiksem CO ja H<sub>2</sub> difusiooni kiirustest. Kuidas küttegaaside ja õhu segamist läbi viia, on iseasi. Abiks võiks siin olla väikeste hulkade kütteruumi juhtimine. Tegelikult annab selle abinõu kasutamine häid tagajärgi.

Eeltoodut arvesse võttes, peab põlevkiviga kütmisel primäär- ning sekundäärõhu relatiivseid hulki teravalt silmas pidama, kütteruumi küllalt suurelt dimensioneerima ja siin valitsevat temperatuuri kõrgel hoidma. Ei ole sugugi õige, kui kütmine läbi viiakse vaid primäärõhuga — kui põlevkivi leek otsekohe satub restilt jahedale katla pinnale, kus põlemisreaktsioon momentaalselt tardub. Sarnase kütmise juures ei ole sugugi imeks panna, kui põlemine ebatäielik on ning korstna kaudu ebaloomulikud tahma hulgad õhku satuvad.

Nagu eeltoodust järgneb, peab rahuldavate tagajärgede saavutamiseks põlevkiviküttele konstrueerima erilise küttekolde. Peale selle on tarvilik veel alaline kontroll küttegaaside koosseisu ning kütteruumi temperatuuri järele. Kõige selle teostamiseks tarvilikke andmeid põlevkivi kohta on kirjanduses vähe avaldatud või nad on ekslikud.

Järgmiste ridade ülesanne on seda puudust osaliselt kõrvaldada.



I. Põlevkivi puhtorgaanilise aine  
(kerogeeni) põlemine.

Aegumata B-kihi kerogeeni elementaarkoostis on järgmine<sup>1)</sup>:

|     |   |                          |
|-----|---|--------------------------|
| C   | — | 76.25% (C <sub>1</sub> ) |
| H   | — | 9.10 „                   |
| S   | — | 1.58 „ (S <sub>1</sub> ) |
| Cl  | — | 0.50 „                   |
| O+N | — | 12.57 „                  |
| [N  | — | 0.15 „]                  |

$$h_1 = \left( H - \frac{O}{8} \right) = 7.55 „$$

1 kg kuiva kerogeeni põlemine nõuab teoreetset hapnikku (m<sup>3</sup>)

$$O_{\min} = 1.866 C_1 + 5.55 h_1 + 0.6985 S_1 = 1.883 \text{ m}^3$$

ehk õhku:

$$\bar{O}_{\min} = \frac{79.1}{20.9} \times O_{\min} + 1.883 = 9.010 \text{ m}^3$$

Kuiva suitsugaasi hulk teoreetisel põlemisel on:

|                 |   |                      |         |
|-----------------|---|----------------------|---------|
| CO <sub>2</sub> | — | 1.453 m <sup>3</sup> | 16.91%  |
| N <sub>2</sub>  | — | 7.127 m <sup>3</sup> | 82.96 „ |
| SO <sub>2</sub> | — | 0.011 m <sup>3</sup> | 0.13 „  |
| Kokku           | — | 8.591 m <sup>3</sup> |         |

Suitsugaaside kogumahu saame, kui siia juure lisame põlemisel tekkinud vesiauru —  
8.591 m<sup>3</sup> + 11.1 × 0.091 = 9.601 m<sup>3</sup>.

II. 1<sup>b</sup>-turusorti põlevkivi põlemine.

a) Täielik põlemine.

Põlevkivi analüüs<sup>2)</sup>:

|               |                       |        |
|---------------|-----------------------|--------|
| Niiskust      | .....                 | 14.3%  |
| Kuivas kivil: | CO <sub>2</sub> ..... | 12.8 „ |
| Miner. tuhka  | .....                 | 43.5 „ |

Teades kerogeeni elementaaranalüüsi andmeid, leiame järgmised arvud 1<sup>b</sup>-turusordi koostisele:

|         |   |                  |
|---------|---|------------------|
| 14.30%  | — | H <sub>2</sub> O |
| 28.59 „ | — | C                |
| 3.41 „  | — | H                |
| 0.59 „  | — | S                |
| 0.19 „  | — | C <sub>1</sub>   |
| 4.72 „  | — | N + O            |
| 10.90 „ | — | CO <sub>2</sub>  |
| 37.30 „ | — | min. tuhka.      |

Selle koostisega 1 kg põlevkivi tarvitab täielikul teoreetisel põlemisel hapnikku (m<sup>3</sup>):

$$O_{\min} = 1.866 \times 0.2859 + 5.55 \times 0.0283 + 0.6985 \times 0.0059 = 0.6961 \text{ m}^3$$

Teoreetne õhuhulk oleks:

$$2.633 \text{ m}^3 + 0.696 \text{ m}^3 = 3.329 \text{ m}^3$$

ehk kaaluliselt õhku 4.300 kg 1 kg põlevkivi jaoks (H. Vinkle r<sup>3</sup>) annab arvu 8—10 kg õhku 1 kg kivile!).

Kuiva suitsugaasi hulk (m<sup>3</sup>) teoreetisel põlemisel 1 kg kivi kohta on, kui siia juure arvata lubjakivist tekkinud CO<sub>2</sub> hulk:

$$CO_2 = 1.866 C_1 + \frac{CO_2\%}{100 \times 1.9652} = A = K \%$$

$$N_2 = 3.785 \frac{1}{\eta} O_{\min} + 0.0015$$

$$O_2 = \frac{1}{\eta} O_{\min} - O_{\min} = q \%$$

$$SO_2 = \dots\dots\dots 0.0041$$

$$\bar{O}_{\text{hutegur}} \eta = \frac{1}{m} = \frac{\text{teor. õhuhulk}}{\text{tegelik õhuhulk}}$$

$$K\% = \frac{100 \left( 1.866 C_1 + \frac{CO_2\%}{100 \times 1.9652} \right)}{0.5903 + 0.0015 + 0.6961 \left( \frac{4.76}{\eta} - 1 \right) + 0.0041} =$$

$$= \frac{59.03\eta}{3.3134 - 0.1002\eta} = \frac{589.12\eta}{33.067 - \eta}$$

$$q\% = \frac{100 + 0.6961 \left( \frac{1}{\eta} - 1 \right)}{0.5918 + 0.6961 \left( \frac{4.76}{\eta} - 1 \right) + 0.0041} =$$

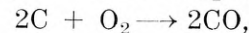
$$= \frac{694.71 (1 - \eta)}{33.067 - \eta}$$

Kui  $\eta = 1$ , siis on suitsugaaside kogumaht 1 kg kivi kohta

$$3.1737 + 0.0554 + 0.5559 = 3.7850 \text{ m}^3.$$

β) Ebatäielik põlemine.

Kui oletame, et põlemisel süsinik põleb ebatäielikult — mitte CO<sub>2</sub>-ks, vaid CO-ks —



— teoreetset tarvitaks siis 1 kg põlevkivi hapnikku:

$$O_{\min} = 0.933 \times C_1 + 5.55 h_1 + 0.6985 S_1 = 0.4280 \text{ m}^3.$$

Kuivade suitsugaaside hulgad oleksid siis 1 kg põlevkivi põlemisel:

$$CO_2 = \frac{CO_2\%}{100 \times 1.9652} \text{ m}^3 = 0.05544 \text{ m}^3 = K\%$$

$$CO = 1.866 C_1 = 0.5349 \text{ m}^3 \dots\dots\dots = p\%$$

$$N_2 = 0.0015 + 3.785 \frac{1}{\eta} \times 0.6961,$$

$$O_2 = \frac{1}{\eta} O_{\min} - O_{\min} \dots\dots\dots = q\%$$

$$SO_2 = 0.0041 \text{ m}^3.$$

Suitsugaasi üksikutele komponentidele saame siit avaldused analoogselt eelmisele juhusele (täielik põlemine):

$$K\% = \frac{5.544}{0.05544 + 0.5349 + 0.0915 + \frac{4.76}{\eta}} \dots\dots\dots$$

$$\dots\dots\dots \frac{33.019\eta}{0.6961 - 0.428 + 0.0041 - \eta + 19.734}$$

$$p = \frac{318.58\eta}{\eta + 19.734}$$

$$q = \frac{414.59 - 254.91\eta}{\eta + 19.734}$$

Toodud 5 võrrandit aluseks võttes, leiame täieliku ja ebatäieliku põlemise jaoks  $\eta = 0,0$ — $1,5$  puhul väärtused k, p ja q-le, mis järgnevas tabelis kokkuvõetult esitatud.

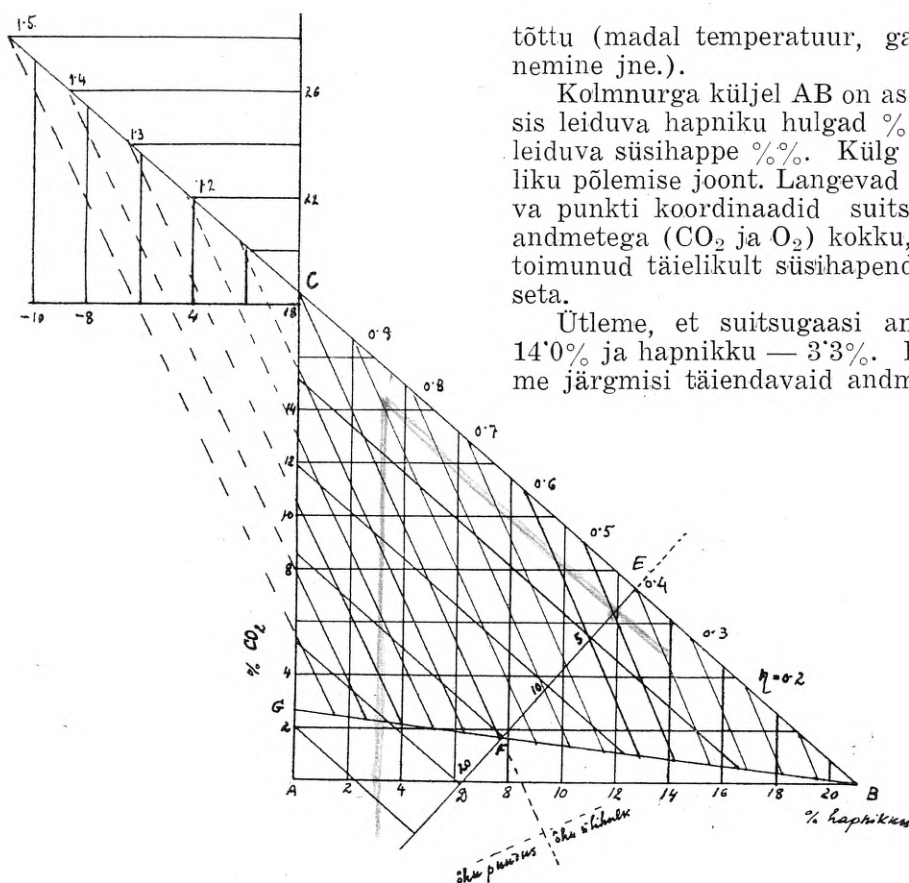
<sup>1)</sup> K. Luts. Brennstoffchemie 1928, Nr. 13.

<sup>2)</sup> Riigi Põlevkivitööstus 1918—1928.

<sup>3)</sup> Der estländische Brennschiefer lk. 163.

P. Kogerman, Oil-Shale Industry of Estonia lk. 12.

| $\eta =$             | 1.0    | 0.9    | 0.8    | 0.7    | 0.6    | 0.5    | 0.4    | 0.3    | 0.2    | 0.1    | 0.0    | 1.1    | 1.2    | 1.3    | 1.4    | 1.5    |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 33.02 $\eta$         | 33.02  | 29.72  | 26.42  | 23.11  | 19.81  | 16.51  | 13.20  | 9.90   | 6.6    | 3.30   | 0.0    | 36.32  | 39.62  | 42.93  | 46.23  | 49.53  |
| $\eta + 19.73$       | 20.73  | 20.63  | 20.53  | 20.43  | 20.33  | 20.23  | 20.13  | 20.03  | 19.93  | 19.83  | 19.73  | 20.83  | 20.93  | 21.03  | 21.13  | 21.23  |
| k                    | 1.59   | 1.44   | 1.29   | 1.13   | 0.97   | 0.82   | 0.66   | 0.49   | 0.33   | 0.17   | 0.0    | 1.74   | 1.89   | 2.04   | 2.19   | 2.33   |
| 318.58 $\eta$        | 318.58 | 286.72 | 254.86 | 223.01 | 191.15 | 159.29 | 127.43 | 95.57  | 63.72  | 31.86  | 0.0    | 350.44 | 382.30 | 414.15 | 446.01 | 477.87 |
| p                    | 15.37  | 13.90  | 12.41  | 10.92  | 9.40   | 7.87   | 6.33   | 4.77   | 3.20   | 1.61   | 0.0    | 16.82  | 18.27  | 19.69  | 21.11  | 22.50  |
| 414.59               | 414.59 | 414.59 | 414.59 | 414.59 | 414.59 | 414.59 | 414.59 | 414.59 | 414.59 | 414.59 | 414.59 | 414.59 | 414.59 | 414.59 | 414.59 | 414.59 |
| 254.91 $\eta$        | 254.91 | 229.42 | 203.93 | 178.44 | 152.95 | 127.46 | 101.96 | 76.47  | 50.98  | 25.49  | 0.0    | 280.40 | 305.89 | 331.38 | 356.87 | 382.37 |
| 414.59-254.91 $\eta$ | 159.68 | 185.17 | 210.66 | 236.15 | 261.64 | 287.13 | 312.63 | 338.12 | 363.61 | 389.10 | 414.59 | 134.19 | 108.70 | 83.21  | 57.72  | 32.22  |
| q                    | 7.70   | 8.98   | 10.26  | 11.56  | 12.86  | 14.19  | 15.53  | 16.88  | 18.24  | 19.62  | 21.01  | 6.44   | 5.19   | 3.96   | 2.73   | 1.25   |



Kolmnurga küljel AB on asetatud suitsugaasis leiduva hapniku hulgad %, küljel AC — leiduva süsihappe %. Külj CB kujutab täieliku põlemise joont. Langevad sellel joonel seisva punkti koordinaadid suitsugaasi analüüsi andmetega ( $\text{CO}_2$  ja  $\text{O}_2$ ) kokku, siis on põlemine toimunud täielikult süsihapest (CO) tekkimiseta.

Ütleme, et suitsugaasi analüüs andis  $\text{CO}_2$  14,0% ja hapnikku — 3,3%. Kolmnurgast võime järgmisi täiendavaid andmeid leida suitsu-

gaasi koostise ja põlemise tingimuste kohta. Koordinaatidele 14'0 ja 3'3 vastav täpp seisab kohal, mis vastab EF skaalal (süsihapendi skaala) täpile 2'5. Tähendab, suitsugaasis peab leiduma 2'5% CO. Kütteruumis on, vaatamata CO sisaldavusele, õhuühiluhulk valitsenud, sest kõnealune täpp seisab paremal pool joont CF (teoreetse õhuhulga joon). Õhufaktor on põlemisel olnud  $\eta = 0'9$  (jooned rööpsed CF nimeatakse õhufaktorijoonteks). On meil need

andmed käes — võime asuda põlemistingimuste muutmisele, et saada rahuldavaid tagajärgi kütteaine kasutamisel. Vaatamata sellele, et gaasides leidub  $\text{CO}$  2,5%, ei ole tarvis siibrite abil hakata suurendama õhu juurevoolu, vaid hoolt kanda kas gaaside parema segunemise eest ehk tõsta kütteruumi temperatuuri.

Toodud kolmnurga abil on ka võimalus alati kindlaks määrata, eriliste arvutusteta, kui suur osa leitud (analüüsi andmetel)  $\text{CO}_2$ -

hulgast langeb paekivist kõrge temperatuuri tõttu tekkinud süsihappe arvele. Ordinaadid täppidele, mis asuvad sirgjoonel GB, annavad meile selle suuruse. On tarvis vaid hapniku teljelt täpis, mis vastab leitud  $\text{O}_2$ -hulgale, püstitada perpendikulaar — selle lõikekoht GB annab meile,  $\text{CO}_2$ -teljelt äraloetuna,  $\text{CO}_2$ -%, mis on pärit kaltsiumkarbonaadi dissotsiatsioonist. Üldtoodud juhusele vastavalt leiame seda  $\text{CO}_2$  2,2%.

## Tehnika teateid.

### Sprengstoffe im Brennschiefer-Abbau.

Dr. I. Pochwalski, Katowice.

H. v. Winkler. „Der estländische Brennschiefer“.  
Reval, 1930.

Vor kurzer Zeit geriet mir das von H. von Winkler herausgegebene Werk „Der Estländische Brennschiefer“ in die Hände. Das Buch enthält unter anderen auch ein Kapitel über Sprengstoffe im Brennschiefer-Abbau, als dessen Verfasser W. von Rennenkampff zeichnet. Dieses Kapitel umfasst nicht ganze vier Druckseiten, wovon noch ein guter Teil auf die Beschreibung rein bergbaulicher und wirtschaftlicher Verhältnisse entfällt. Trotzdem findet sich darin eine recht ansehnliche Menge irreführender Angaben, die durchaus geeignet sind, den unvoreingenommenen Leser gänzlich zu verwirren. Ich will versuchen, die wesentlichsten dieser letzteren in kurzen Worten richtig zu stellen.

In der Fussnote auf Seite 156 steht wörtlich: „3 Ngl = Nitroglycerin Nobel von 75% Nitroglycerin neben 25% Gur und Talkum.“

Der unter dem Namen Nitroglycerin bekannte Glycerin-Salpetersäure-Ester ist ein flüssiger Sprengstoff, der heute als Zusatz zu einer grossen Anzahl gewerblicher Sprengstoffe allgemeine Verwendung findet und von fast allen grösseren Sprengstoff-Fabriken hergestellt wird. Ein besonderes Nitroglycerin Nobel gibt es nicht. Erfunden ist es im Jahre 1846 vom Italiener Sobrero. Vor mehr als 60 Jahren erfand Alfred Nobel das Gur-Dynamit von der in der Fussnote angeführten Zusammensetzung; durch diese Erfindung wurde die Verwendung des Nitroglycerins allgemein ermöglicht. Mit den heutigen Dynamiten hat dieser Sprengstoff nichts als den hohen Nitroglyceringehalt gemein; Gur findet in der modernen Sprengstoffherzeugung fast gar keine Verwendung mehr, seitdem man gelernt hat — wiederum durch Alfred Nobel — das flüssige Nitroglycerin mittelst Kollodiumwolle zu gelatinieren. Was heute unter dem Namen Dynamit auf den Markt gebracht wird, ist gelatiniertes Nitroglycerin ohne oder mit diversen Zusätzen, wie Salpeterarten, Mehlen etc.

In der gleichen Fussnote findet sich die Zersetzungsgleichung und die fragwürdige Struktur-Formel des Nitroglycerins; in welcher Weise diese beiden einen Einblick in die Leistung des Nitroglycerins gewähren sollen, bleibt Geheimnis des Verfassers.

Die Gefrierbarkeit des Nitroglycerins bzw. der Dynamite ist eine allgemein bekannte Tatsache, die nicht etwa erst durch Versuche im Brennschiefer-Abbau entdeckt wurde. Im Uebrigen schliesst diese Eigenschaft

der Dynamite in keiner Weise ihre Verwendbarkeit bei tiefen Temperaturen aus, denn für Arbeiten bei starkem Frost steht eine ganze Reihe der verschiedenartigsten sogenannten schwer gefrierbaren Dynamite zur Verfügung; in diesen ist ein Teil des Nitroglycerins durch Nitroglykol, Dinitrochlorhydrin und andere Körper ersetzt.

Der hohe Gesteinpreis des Nitroglycerins hat die Sprengstoffindustrie veranlasst, nach billigerem Ersatz unter Wahrung der nützlichen Eigenschaften zu suchen. Auf diese Weise kamen die Ammonsalpete- und Chloratsprengstoffe auf den Markt, besonders die ersteren haben weiteste Verbreitung gefunden. Trotz verschiedenster Phantasie-Namen, weisen dieselben in ihrer Zusammensetzung meist grosse Aenlichkeiten auf. Deshalb werden sie heute in vielen europäischen Staaten, soweit es sich um Gesteinssprengstoffe handelt, als Ammonite bezeichnet und in wenige durch angehängte Zahlen kenntlich gemachte Gruppen eingeteilt. Der Hauptbestandteil ist der Ammonsalpete, neben dem aromatische Nitrokörper, Kohlenstoffträger etc. auftreten. Ein Zusatz von geringen Mengen Nitroglycerin findet sich in einigen derselben. Es ist unverständlich, wie der Verfasser des Artikels dazu kommt, einen Unterschied zwischen Ammonit und Astralit zu machen. Auch das belgische Baelenit ist nichts anderes, wie z. B. das deutsche oder polnische Ammonit 1.

Infolge seines etwas höheren Nitroglyceringehaltes (7,5%) weicht das vom Verfasser angeführte schwedische Defensit ganz unwesentlich von den Ammoniten, deren Nitroglyceringehalt in der Regel kaum mehr als etwa 4% beträgt, ab. In seinen Eigenschaften ist auch dieser Sprengstoff dem Ammonit 5 höchstens gleichwertig.

Wenn im Sprengstoff Alkalisalze nicht vorhanden sind, so hinterlässt er bei der Explosion auch keine festen Rückstände; aber auch bei Gegenwart von Rückstandsbilchern ist deren Menge so gering, dass sie im Sprengstoffgut nicht nachgewiesen werden kann. Die Zusammensetzung der Schwaden von Ammonsalpetersprengstoffen, die gewöhnlich mehr als  $\frac{2}{3}$  ihres Gewichtes an Ammonsalpete enthalten, weist so gut wie gar keine Unterschiede auf; Wasserdampf und Stickstoff neben etwas Kohlsäure sind ihre wesentlichsten Bestandteile. Auch deswegen besteht ein Unterschied zwischen Astralit und Defensit einerseits und Ammonit andererseits keineswegs. Bei Chloratsprengstoffen ist das Auftreten von Rückständen sowie lästigen Schwaden (Chlor, eventuell Chlor-Wasserstoff) möglich.

Es ist mir bekannt, dass im estländischen Brennschiefer-Abbau ausser den vom Verfasser besonders



hervorgehobenen Sprengstoffen Astralit und Defensit, auch das polnische Ammonit 5 erprobt wurde. Es ist mir weiter bekannt, dass gerade dieser Sprengstoff den allergeringsten Verbrauch pro Tonne Brennschiefer, bei günstigstem Stückenfall, gezeitigt hat. Darum bleibt es mir unverständlich, weshalb der Verfasser über diese Versuche schweigt.

Die Eigenschaften des Ammonit 5 können innerhalb recht weiter Grenzen variiert werden, was besonders dort von Wichtigkeit ist, wo das zu sprengende Material in seiner Härte und Festigkeit Schwankungen unterworfen ist. So lässt sich z. B. durch Vergrößerung oder Verminderung des Aluminium-Gehaltes eventuell unter gleichzeitiger Aenderung des Charakters oder der Menge der Nitroverbindungen eine grössere Brisanz bzw. eine etwas mildere, mehr schiebende Wirkung erreichen. Es zählt daher das Ammonit 5 mit Recht zu den vollkommensten und heute mit am meisten benutzten Gesteins-Sprengstoffen.

## Kroonika.

### I Eesti Keemikute Päev

peeti Eesti Keemikute Seltsi korraldusel ära 23. ja 24. novembril 1929. a. Tallinnas, Seltskondliku Maja ruumes. Osavõtjad kogunesid laupäeval 23. novembril kella kümneks Seltskondlikku Majja, ning pärast tutvumist avas päeva avakõnega E.K.S-i esimees hra J. Mühlman. Päeva juhatajaks valitakse prof. M. Vittlich, abiks hra J. Mühlman, sekretäriks hra A. Aljak, abiks hra M. Kand.

Järgnevad tervitused Hamini, E. Inseneride Ühingu ja Akadeemilise Keemia Seltsi esindajailt ning tervitustelegrammid. Seejärel juhataja märgib ära asjaolu, et keemikud on praktilised, mispärast on ettenähtud ka ekskursioonid tehastesse ja nimelt kahes rühmas, mille järele Päevast osavõtjad jagunevad kahte rühma, et ettenähtud marsruutides külastada Tallinna keemiatehaseid. Esimese rühma poolt külastati tehaseid marsruudis: Stange — Extraktor — linna gaasivabrik, teise rühma poolt: Union — Põhja puupapivabrik. Peab ära märkima mainitud tehaste vastutulelikkust ja huvi meie keemikute töö vastu, mis selgus nii seletuste andmisel kui mõtetevahetusel päevaküsimuste kohta.

Kuna ekskursioonidest kauem osa võeti, siis jätkub pärast ekskursioone ja lõunavaheaega koosolek vähese hilinemisega ning algab  $\frac{3}{4}$  p. l. Järgnevas päevakavas on ette nähtud

#### ettekanded.

Esimesena kõneleb prof. M. Vittlich teemil:

„Keemiatööstuse ülevaade ja arenemissuund mujal“.

Referent märgib ära kõigepealt asjaolu, et välismaadel keemiatööstuse alal saadud head resultaatid on keemialiste leiutiste, heade töötamisviiside tarvituselevõtmise ja tehnika vili, ning et keemikute ülesanne on uute väärtuste loomine. Esimesele kohale asetab odavate looduseproduktide väärastamise ja märgib ära, et tehnika suudab võistelda loodusega, valmistades kaupsid temast odavamini. Mainib lämmastikühendite sünteesi õhu lämmastikust, mis läbi viiakse katalüütiliselt kõrgerõhu ja -temperatuuri juures, ning mille toodangu 1929/30. a. kohta võib arvata 1.400.000 tonni aktiv. lämmastikühendeid, mitmekesiste kaupade näol sellest seni kasutamata loodusevarast, mida õhkkonnas

on olemas 8 miljoni tonni  $\text{km}^2$  maapinna kohta. Tšiili loodusliku salpeetri produktsiooni võib sealjuures arvata ainult 0,4 m. t. Osutab vedelate kunstlikkude kütteenite valmistamisele, mille tagajärjel naftakraanide sulgumine ei too enam katastroofi küttemajanduses; siis kõrgeväärtuslikkude metallsulatiste valmistamisele ja tööstusjäänuste ära kasutamisele, tuues näiteks tsinkvalge valmistamise senini alaväärtuslikuks loetud tsinkrübust.

Peatub pikemalt ammoniaagi valmistamisel *Haber-Bosch'i* meetodi järele, andes edasi isikl. muljeid ja kujuka ülevaate tehastest ja nende töötamisviisidest, kus eelmisel suvel isiklikult viibis: Ludvigshafen, Oppau, Leverkusen, Höchst ja Merseburg-Leuna, milliste nimedega on seotud mitmed suursaavutised keemia alal. Tehastes valmistatakse ammoniaaki õhulämmastikust ja vesinikust. Ettekujutise tööst annab juba 800.000.000  $\text{m}^3$  õhku, mis ümber töötatakse aasta jooksul, fikseerides 700.000 t  $\text{N}_2$ . Tarvitusel on uued gaasipuhastuse viisid: tsentrifuugimine, kurnamine ja aktiveerimine. Vesinik saadakse veegaasist, mille tooresmaterjaliks on koks ja vesi. Sünteetil tekki kahjulik vingugaas — CO — hävitatakse aktiv. rauaoksüüdi abil, muutes selle süsihappegaasiks —  $\text{CO}_2$ . Töölisi vabrikus on vähe, sest töökäigu kontroll on eeskätt automaatseadete käes; töölised kontrollivad ainult viimaseid. Järgneb süsihappegaasi kõrvaldamine 25 atm. rõhu juures vee abil, mida hiljem kasutatakse jõuallikana, sooda, ammoonsulfaadi —  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — ja kaarbamiidi valmistamiseks. Eelmisel protsessil sisse jäänud vähese CO-hulga, mis katal. mürk, kõrvaldamine sünnib 200 atm. rõhu juures  $\text{CaSO}_4$ , ammoniaagi ja NaOH abil. Sünteesi-aparaat on võrdlemisi väikene, kuid oma konstruktsioonilt kunstitöö, ja selle väljakujundamine on nõudnud hiigla tööd ja kulusid. Selles ühendatakse  $\text{N}_2$  ja  $\text{H}_2$  rauaaluumiiniumi-komplekskatalüsaatori abil kõrge temperatuuri ( $500^\circ\text{C}$ ) ja rõhu (200 atm.) juures, misjuures 15% gaasidest ühineb ammoniaagiks, mis absorptsiooni tornides veega välja pestakse, kuna ühinemata komponendid uuesti kontaktmassiga kokkupuutumisele viiakse. Valmistuskuludest langeb 50% vesiniku valmistamisele, kuna lämmastiku sünteesi kulu ainult 10% välja teeb.

Ammoniaagivabrik kujutab enesest klassilist sisseadetat oma töötamisviiside kui tehnika täiuse suhtes. Referent nimetab seda kõrgemaks tehnikaks. Selle *Haber-Bosch'i* meetodi järele valmistatakse ca. 75% maailma aktiveeritud  $\text{N}_2$  produktsioonist, ja üks Leuna silo mahutus on 250.000 t  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (mõõdet  $345 \times 55 \times 35$  m).

Ammoniaagivabriku kõrvaltööstused on väävelhapu ammoniaagi, ammooniumfosfaadi- ja karbamiidiosa-konnad. Tarviline väävelhape valmistatakse  $\text{CaSO}_4$ -st  $\text{CO}_2$  abil, fosfor saadakse tema ühenditest destillatsiooni teel ja karbamiid sünteesitakse  $\text{NH}_3$ -st ja  $\text{CO}_2$ -st kõrgerõhu all, misjuures gaasid avaldavad suurt purustavat mõju terasele.

Saadud kaupade väärtuse ja omaduste hindamine sünnib mitmekesiste eriteadlaste poolt, millest osa võtavad peale keemikute veel botaanikud, füsioloogid, aednikud ja loomakasvatajad, kelle kasutada on katsepõllud, taimehooned, loomakarjad jne. Suurt rõhku pannakse laboratoorsele aine intiimsuhete uurimistele, et teatavaks teha seda, mis sünnib keemilisel reaktsioonil mitmekesiste tingimuste juures. Uurimuste eesmärgiks on soov, jõuda paremale arusaamisele aineist ja saadud resultaatide kasutamisest.

Märgib ära, et üldorganisatsioonilt imponeerib see

suurtööstus sügavalt. — „Kui poliitilised majasteedid, kelle kätte on usaldatud riikide hea käekäigu eest hoolitsemine, endale eeskujuks võtaksid tehniliste organisatsioonide põhimõtted, siis ehk oleksid maailma olud paremas korras, kui nad seda praegu on.“ — Märgib veel ära asjaolu, et meil puudub kontakt tehnikas ja „psühhiline katalüüs“. Kutsub ülesse ka keemikuid kaasa aitama oma tööga.

Peale vaheaja räägib J. Mühlman teemil:

„Keemiatööstuse ülevaade ja arenemisvõimalused meil“.

Referendil on kasutada andmed ainult 1927. a. kohta. Märgib ära asjaolu, et keemiatööstuse rekordiliseks tõusuaastaks oli 1925. a. viimastel aastatel üldist tagasiminekut aga siiski ei olnud. Edusamme on teinud põlevkivi kuivutamine, kalalidi- ja taimevõitööstus, kuna tagasiminekut näitavad tsemendi- ja seebitööstus. Kasutada olevaid andmeid ei saavat täielikena võtta, sest puuduvad teated väiketööstuse üle. Toob üksikasjalisemad andmed üksikute suur- ja kesktööstuste kohta, äramärkides töotajate hulga, väärtuste juurekasvu jne. Peatub üksikute tööstusharude tagasimineku põhjustel ja märgib ära üksikuid arenemisvõimalusi.

Kolmandana refereerib hra E. Haugas teemil:

„Meie väetisainete majandus“.

Tähendab, et Eesti on sel alal peaaesjalikult ainult tarvitaja. Väetisainetest veetakse sisse 95%. Osutab väetisainete suurele tähtsusele põllumajanduses. Toob näiteid, et iga salpeetri kilogramm annab 3,5 kg teri rohkem, mis teeb kolmekordse selleks läinud väetise hinna. Üldiste katseandmete järele kannaks väetistesse mahutatud kapital 100—200%. Väetisainete sissevedu tõuseb küll iga aastaga, kuid sarnase tarvituse tõusu tempo juures jõuaksime optimaaltarvituseni 15—20 aasta pärast, kusjuures ei ole arvestatud veel rohumaade väetamisega. Peab praegust väetiste tarvitamist äärmiselt ühekülgselt — superfosfaati tarvitatakse 3 korda rohkem kui kõiki teisi kokku — mida ei pea ratsionaalseks.

Eesti fosforiit tõrjub järk-järgult toomasjahu välja. Lämmastikväetistest seisab tšiili salpeeter ikka veel esikohal, kuigi sünteetilised paremad ja puhtamad on. Tarvitajad osutavad ebausku mõnede kunstväetiste vastu. Kaaliväetus on vähemuses, ja tarvitatakse peaaesjalikult 40%-list kaalisoola.

Väetisainete hinnad on praegu rahuldavad. E. fosforiit tuleb praegu võrdlemisi veel kallilt kätte, arvestades selle  $P_2O_5$  halva lahustuvusega. Siiski näitab fosforiidi tarvitamine suurt tõusu: 1926. a. 3500 kotti, 1929. a. 21.000 k. (sellest 10.000 kotti Soome).

Lõppkokkuvõttes toonitab kaaliväetiste suurt majanduslikku tähtsust nende ratsionaalsel ärakasutamisel, kuna meil enestel kaalisoolalademed puuduvad. Samuti ei suudaksime võistelda välismaa suurtööstusega sünteetiliste lämmastikväetiste alal. Märgib ka ära, et takistuseks intensiivse väetiste tarvitamiseks on: 1) mõnede põllupidajate umbusaldus väetiste vastu, missugune nähe täielikult pole veel kadunud; 2) halb ühendus müügikohtadega, 3) raha puudus, õigemini raha ebaratsionaalne kasutamine. Väetiste tarvitamine aga on praeguste hindade juures veel kasulik küllalt.

Otsustatakse saata tervitustelegrammid majanduse- ja hariduseministrile ning lõpetatakse 1. päeva ettekanded kl. 6 p. l.

Õhtul tullakse veel kokku Estonia Sinises saalis, kus meelt lahutatakse, parimas meeleolus omavahel vesteldakse, tekkinud tutvusi süvendatakse ning aega mööda saadetakse hilise ööni, millega lõpeb kongressi 1. päev.

Järgmisel päeval, pühapäeval 24. novembril algab koosolek hommikul kell 10.40. Referent K. Luts pole saanud ilmuda. Tema asemel räägib Riigi põlevkivitööstuse dir. hra M. Raud teemil:

„Meie põlevkivitööstus ja selle väljavaated.“

Põlevkivi tarvitatakse kütteinena ja põlevkivitööstuse tooresainena kuivutmisel. Kui kütteaine omab soojusvõime 3500 kcal/kg, ja selle tarvitamine piirdub ainult Vabariigi piiridega, silmaspidades seda, et vähese soojusvõime juures kauge vedu tasuv ei ole. Tähtsam põlevkivi tarvitaja on meie raudteevalitsus. Tööstus tarvitab praegu 75% põlevkivi. Aastane toodang on 30 miljoni puuda. Põlevkivi on alati saadaval ja hinna poolest odav, sest tema omahind on 7 senti puud. Kivisüsi on meil odavam kui valmistuskohal — Poolas ning Inglismaal, kus selle hind on 24—27 senti puud. Praegu on peajõuallikaks tööstuses aur, tulevikus tuleb elekter. Juhib tähelepanu sellele, et põlevkivi oma odavuse juures on ainukene odav allikas elektrienergia valmistamiseks, sest turvas, mille puudahind on 16—17 senti, ei saa põlevkiviga võistelda.

Narva kose veejõu kasutamisel peab elektrijaama korraga täielikult väljaehitama, mis kilovatttunni teeb kalliks. Põlevkiviga saaksime kw.-tunni Kohtlas 2,5 sn. eest ja väljaehitamine sünniks järk-järgult tarvitajate juurekasvu järele. Õlivabrikutes tekkivad gaasid leiaksid siin ärakasutamist ja viiks elektri hinna veel madalamale. Jõujaam tuleks ehitada Kohtlasse, sest põlevkivi vedu teeks elektri kalliks. Kuid jõujaama ehitamine võiks tulla kõne alla alles 3 aasta pärast.

Põlevkivi kui õlitooresaine. Õlid kannatavad väljaigasuguse veo. Kohtla õlivabrik on siseküttega ja annab 20% tooresõli keskmise väärtusega kivist. Saadud õli omahind on 50 krooni tonn ja on täiesti võistlusvõimeline, ja õlisaamine Kohtlas on praktiliselt lahendatud.

Tooresõli ärakasutamisel ümbertöötamise teel on Kohtla asunud raskemate destillaatide valmistamisele, milledest kõige pealt tuleks nimetada immutusaineid. Fenolaati tarvitab riigiraudtee, ja tema omadusi on põhjalikult uuritud viie aasta jooksul, ning need tõendavad, et produkt on esimesejärgu omadustega. Immutusõli tarvitavad Leedu, Norra ja osalt Soome. Karbolineumi tarvitab rohkesti Läti.

Katusepapi- ja bitumeenpapi valmistamisele. Isegi Rootsi tarvitab juba meie bituume.

Bituumenasfalt on parem kui parafiinisialdav, ning praegu nõutakse, et parafiini ei oleks asfaldis mitte üle 1,5%. Meie asfaldist võib väga head teetegemise materjali saada, ja selle produktiga tuleks keemikutel lähemalt tegemist teha ning asjatundjatena teedeehitusmaterjali — asfaldi — tundmisel vastava tehnilise ettevalmistuse juures teedetegijatena tegutseda, kus avanemas suur tööpõld.

Kuna tööstusel varem kokkulepe oli eraettevõtjatega, kes pidid spetsialiseeruma õli kergete destillaatide valmistamise alal, ei valmistanud Kohtla bensiini. Praegu on aga nende poolt bensiinivalmistamine lõpetatud, ning bensiini hind on siseturul 10 senti võrra liitri kohta tõusnud, mille järel tuleb rahval maksta 70 miljonit senti rohkem, mispärast Kohtlas asuti

benssiini krakkimise vabriku ehitamisele, ja arvatavasti tuleval suvel (1930.) saab see valmis. Vabriku hind on 35 miljonit senti, mis on ainult pool sellest rahast, mida praegu benssiini eest rohkem välja makstakse. Lõplikult lahendamata on meie benssiini puhastamine väärlis. On küll patente, mis leitud 13 a. eest, kuid keegi ei ole seda senini kasutanud — on liiga kallis (Rostini mass). Pöörab keemikute poole, et need väärlis kõrvaldamise probleemiga tegemist teeksid\*).

Märgib ära ka, et väliskapital asub tööstusse ainult siis, kui see talle kasulik on. Praegu väliskapitali tulemas ei ole. Juhataja tänab referenti huvipakkuva kõne, ülesnäidatud poolehoiu ja Päevaks lubatud ruumide eest; samuti tõuseb koosolijate kiiduaval-dus.

Järgneb prof. dr. A. Paris'e ettekanne teemil:  
„Meie teaduslike saavutiste ülevaade“.

Referent jagab eesti teaduslikud tööd keemia alal, mis meie iseseisvuse ajal 1919. kuni 1929. a. on ilmunud, rühmadesse: füüsikaline keemia, anorgaaniline keemia, geoloogiline keemia, orgaanilis-sünteesiline keemia, biokeemia, analüütiline keemia, rakenduskeemia, ja märgib ära iga üksiku olulise tähtsuse. Üldse on selle aja vältel ilmunud trüki 95 keemiateaduslikku tööd 38 autori poolt. See üksikasjalik tööde nimestik leidub käesolevas erinumbris bibliograafia osas, kuna kokkuvõtlikku ülevaadet sellest senini pole ilmunud, see aga soovitav on.

Järgmisena kõneleb prof. P. Kogerman teemil:  
„Keemikute ettevalmistuse korraldusest mujal ja meil, selle vajaline suund“.

Tähendab, et küsimust tuleb lahutada kahte ossa: 1) puhthariduslikku, 2) kutset. Keemikute ettevalmistust tuleb vaadelda esiteks üldisest hariduslikust seisukohast, mis kõigile võimaldaks saada soovitud haridust. Selleks on keemikute ettevalmistusel maksavad igalpool ühised üldpõhimõtted, kuid leidub ka palju erinevusi. Harilikult tehakse vahet puhtkeemiku ja insener-keemiku vahel. Et neid mõlemaid ühendada, ei ole veel leitud otstarbekohasemat süsteemi kui näiteks Ameerikas. Samuti pole seda ka mitte Tartu ülikoolis, kuigi sealgi keemikute õppekavad juba 3 korda muudetud. Peale üldhariduslike küsimuste on kohalised varjundid. Kogemused Lääne-Euroopast ja Ameerikast näitavad, et ühesugused kavad ei määra veel aine sisu, sest käsitlemine võib väga erinev olla. Keemikute ettevalmistamise pedagoogilistes küsimustes valitsevad veel lahkuminevad vaated. Näit. on keemikul vaja matemaatika, füüsika, ka mineraloogia, kuid bioloogia on küsitav. Tartu ülikooli puhtkeemiku ettevalmistamise kava on soodus. Kuid ka sellele raamkavale võib erilise sisu anda, mis oleneb metoodikast ja õpetajaist. Selles mõttes valitseb meil Lääne-Euroopa süsteem, Ameerikas näiteks on esikohal praktilised seminarid.

Tallinna kuuldus, et Tartu ülikool valmistab ette ainult keemikuid teoreetikuid, ei ole õige. Kui keemik-analüütik ja -süntetik ei jäta Tartu keemik midagi soovida. Küsimus on rakenduskemikute ettevalmistamisest. Et tehnilise keemia õpetamine Tartus ja Tallinnas lõpetati, oli teatud mõttes väärsamm ja haav,

\*) See kaasatõmbamine on ka juba vilja kannud, nagu käesolevas erinumbris avaldatud dr. Hüsse ja mag. Koern'i tööst näha.

mida parandada tuleb. Kuidas kujutab ette näit. 1928. a. Londoni kongress? Seal rõhutatakse inseneri ja keemiku koostööd. Anglo-Saksis ja Põhja-Ameerikas on olemas vahepealne tüüp. Keemik ei või olla entsüklopedist, nagu see oli enne Venes. Londoni kongressil arvati, et keemikute ettevalmistamisel ei tule mitte ainult suurtööstusega arvestada. Laboratooriumi- ja insener-keemik peab ühte sulama, kuid missugusel määral? — Gibbs arvab, et õppeasutisest välja tulles vastaks sellele rohkem insener-keemik, kuid insener-keemik ei ole nii paenduv peale lõpetamist kui puhtkeemik. Ei ole tarvis keemiku ja inseneri n.n. mehaanilist segu, vaid on tarvis ühendit — keemik-insener, mis oleks kõige otstarbekohasem keemiatööstuse jaoks. Kui palju on vaja üht ja teist? — Peab domineerima keemik, inseneriteadused kõrvalainena, nii et esimest oleks 70% ja teist 30%.

Selles mõttes korraldatakse õppekava Tartu ülikoolis, kus püütakse seda viia elule lähemale, sest suur % Tartu keemikuid on ametis tööstustes. Sellega kergib esile ka keemiku kutseõiguste küsimus. Vajalik õpetamise suund oleks: puhtkeemikud — praeguse kava järel, tööstuskemikute jaoks tuleb kava muuta. Ei tule anda keemik-entsüklopediste, keda meil vaja ei ole. Keemik-meister, mida mõnelt poolt soovitatakse, ei saa olla ilma akadeemilise hariduseta. Tuleb luua Tartu ülikooli juures tööstuskemikute jaoks paralleelkava. Keemikute ettevalmistamiseks peab olema üks kõrgem õppeasutus Eestis.

Järgmisena kõneleb mag. O. Erma:

„Keemikute kohustest ja õigustest“.

Märgib ära, et kuna keemikute õigused senini reguleerimata on, ei saa juttu olla keemikute kohustest, enne kui seda on tehtud, mis ühtlasi iseenesest määrab ära ka kohused. Keemikute õigused (ja kohused) ei ole kindlaksmäärata mitte üksi Eestis, vaid korraldamata ka välismaal. Nimetamisväärseid edusamme on teinud vaid Itaalia, kus keemikute õiguslikud alused paari aasta eest vastava seadusega üksikasjalisemalt kindlaks määrati, millega seal keemikutele on antud oma vääriline osa ja ülesanded rahvamajanduslikus aparatis, mis muidugi ei jäta selle maa majanduslikule tõusule oma mõju avaldamata.

Kui teiste referaatide lõpul vähe sõna soovitakse, siis muutuvad mag. Erma ettekande lõpul läbirääkimised õieti elavaks. Sõna soovivad kümnekond keemikut (nii mehi kui naisi), kes omakorda toonitavad keemikute õiguste korraldamatust mitmesugustel aladel, mille järele valitakse kaks komisjoni, milledest ühele tehakse ülesandeks keemikute õpetajakutse küsimuse lahendamine ning teisele — keemikute üldise õigusliku korra väljatöötamine.

Järgmise Keemikute Päeva korraldamine 1931. a. Tartus otsustatakse hra Mühlman'i ettepanekul anda Akad. Keemia Seltsi hoolde.

Seejärele lõpetab kell 16 Päeva juhataja prof. Vittlich lõppkõnega I Keemikute Päeva.

#### SELTSI TEGEVUSEST.

1. Jaanuaris (s. a.) ärapeatud S-i aastakoosolekul valiti S-i juhatusse (ühes kandidaatidega) J. Mühlman, M. Kreela, A. Puksov, L. Põdra ning H. Mändmets. Peeti soovitavaks meie tööstuste otstarveteks uurimis-asutise loomine, samuti ligemasse ühendusse astumine E. Inseneride Ühinguga.



2. Vastavate kokkulepete alusel asub Selts käesolevast aastast E. Inseneride Ühinguga ühistes ruumides (Kohtu tn. 8), samuti omab sellega ühise häälekandja. Liigetel on võimalik S-i ruume kasutada igal esmaspäeval kl. 19-st alates. Samal ajal peetakse ka juhatusse koosolekud.

3. Juhatus on otsustanud astuda asutatava Teede-ehituse Uurimise Seltsi liikmeks, selle asutajate ettepanekul. Uute tollitariifide väljatöötamise puhul on saadetud Majanduseministeeriumile märgukiri vastava komisjoni poolt väljatöötatud ettepanekutega.

4. Oktoobrikuul ärapeetud erakorralisel peakoosolekul muudeti ära täies ulatuses S-i senine põhikiri ja võeti vastu uus, mis vastava komisjoni poolt välja töötatud ja millega senini ilmsiks tulnud puudused kõrvaldatud. On tõstetud juhatusliigete arvu ja antud S-i tegevusele laiemad ning kindlamad alused.

## Bibliograafia.

### Eesti keemiateaduslik produktsioon 11 iseseisvuse aasta jooksul.

(Keemiku huvipiirkonda kuuluvaid meie teaduslikke töid).

Väljavõte prof. dr. A. Paris'e ettekandest, peetud I Eesti Keemikute Päeval, novembris 1929.

Üldine ja füüsikaline keemia.

- 1) V. Anderson.  
Gewöhnl. Materie und strahlende Energie als versch. „Phasen“ ein und desselben Grundstoffes. — ZS. f. Phys. 54, 433 (1929).
- 2) — „— Über die Grenzdichte der Materie und der Energie. — ZS. f. Phys. 56, 851. (1929).
- 3) — „— Über die „mechanische“ Ionisation von Gasen. — Physik. Zeitschr. 30, 360. (1929).
- 4) — „— Die Beziehung zwischen dem Gasdruck und der translatorischen Energie der Gasmoleküle. — ZS. f. Phys. 58, 443 (1929).
- 5) N. King.  
Über die rhythmischen Niederschläge von  $PbJ_2$ ,  $Ag_2CrO_4$  und  $AgCl$  im kapillaren Räume. — Acta et Comm. Univ. Tart. A. XII, 6 (1927).
- 6) P. Kogerman and J. Kranig.  
Physical Constants of some alkyl carbonates. — Acta et Comm. Univ. Tartuensis A. XII, 7 (1927).
- 7) K. Loskit.  
Elementide tabel. — E. T. S. Aj. II, 158 (1920).
- 8) — „— Mõned andmed tristeariini ja tripalmiitiini kohta. — E. T. S. Aj. III, 69 (1921).
- 9) — „— Zur Kenntnis der Triglyceride. — ZS. f. phys. Chemie. 134, 135 (1928).
- 10) — „— Über Polymorphie. — ZS. f. phys. Ch. 134, 156 (1928).
- 11) J. Narbut.  
Reduzierte Umwandlungs- und Schmelztemperaturen. — Phys. Zeitschr. 21, 341 (1920).
- 12) — „— Von aen Kurven für die freie und innere Energie bei Schmelz- und Umwandlungsvorgängen. — Acta et Comm. Un. T. A. III, 1 (1922).

13) A. Paris.

Über die Hydratation der Terpene des Terpentins zu Terpinhydrat durch Einwirkung von Mineralsäuren. — Acta et Comm. Univ. T. A. XVI, 1 (1929).

14) A. Parts.

Über die Verbrennungswärmen von einigen sekund. und tertiären Amidien. — ZS. f. phys. Ch. 131, 405 (1928).

15) — „— Über das Dipolmoment des symm. Trinitrobenzols. — ZS. f. phys. Ch. B. 4, 227 (1929).

16) H. Perlitz.

On an Apparent Relation between the Rate in the Change of the Electric Resistance at Fusion and the Crystal Lattice of Metallic Elements. — Phil. Mag. Vol. II, 1148 (1926).

17) — „— On the Parallelism between the Rate of Change in Electric Resistance at Fusion and the Degree of Closeness of Packing of Metallic Atoms in Crystals. — Acta et Comm. Univ. T. A. XIII, 3 (1927).

18) — „— Zur Frage der Struktur von  $Tl-\alpha$  und  $Tl-\beta$  — ZS. f. Phys. 50, 433 (1928).

19) — „— On the Domain of the Atom of Bismuth in its Crystal. — Loodusuur. S. Toim. 35, 113 (1929).

20) — „— Some Remarks on the Change of Volumes and Electric Resistances of Antimony and Arsenic at Fusion. — L.-U. S. T. 35, 121 (1929).

21) J. Vilip.

Experimentelle Studien über die Bestimmung von Isothermen und Kritischen Konstanten. — Acta et Comm. U. T. A. VI, 2 (1924).

Kolloidkeemia.

22) A. Gorbatschev.

Ein Versuch zur Herleitung der Adsorptionsisothermen. — ZS. f. phys. Ch. 117, 129 (1925).

23) A. Paris.

Zur Theorie der Strömungsdoppelbrechung. — Acta et Comm. U. T. A. XVI, 3 (1929).

24) — „— Zur Kenntnis der Thixotropie. — Loodusuur. S. T. 35, 135 (1929).

Radioakt., fotokeemia j. m.

25) F. Dreyer ja M. Kand.

Eesti tervismuda radioaktiivsus. — Kaub.-tööstusmin. väljaanne 1923.

25-a) F. Dreyer u. M. Kand.

Radioaktivitätsmessungen am estländischen Heilschlamm. — Beiträge zur Kunde Estlands Bd. 9, Heft 9—10, lk. 137—153 (1923).

26) M. Kand.

Beiträge zur Chemie u. Physik des Arensbürger Heilschlammes. — Tall. Tehn. ja Riikl. Katsekoja Teated. 1925, 70.

27) A. Mickwitz.

Zur Kenntnis der Bornsäure-Phosphore. — Berichte d. Deutsch. Ch. G. 58, 678 (1925).

28) *G. Landesen.*

Zur Kenntnis der Palladosoxalate. — ZS. f. anorg. u. allg. Ch. 154, 429 (1926).

29) *A. Mickwitz u. G. Landesen.*

Zur Kenntnis der Bildung des grünen Manganosulfides. — ZS. f. anorg. u. allg. Ch. 131, 101 (1923).

Mineraloogiline ja geol. keemia.

30) *Y. Kauko.*

Beiträge zur Kenntnis der Torfzersetzung und Vertorfung. — Acta et Comm. U. T. A. V, 5 (1924).

31) *A. Öpik.*

Der estl. Obolenphosphorit. — Kaubandus-tööstusminist. väljaanne 1929.

32) — „ — Tulekindlate savide otsimine ja uurimine. — Kaub.-tööstusmin. väljaanne 1929.

Orgaanil. keemia.

33) *A. Parts.*

Über die Eigenschaften von einigen einfachen Amidien. — Berichte d. D. Ch. G. 60, 2520 (1927).

Biokeemia.

34) *Th. Lippmaa.*

Das Phodoxanthin. — T. Ülik. juures oleva L. S. kirjatööd 24 (1925).

35) — „ — Beob. über durch Pilzinfektion verursachte Anthocyanbildung. — Acta et Comm. U. T. A. XII, 4 (1927).

36) — „ — Sur les Hématocarotinoides et les Xanthocarotinoides. — Compte Rendus d. s. de l'Ac. des Sc. 182, 1350 (1926).

37) — „ — Über Pigmenttypen und ihre Bedeutung für die Anthocyaninfrage. — Ber. der deutsch. Biol. Ges. 46, 267 (1928).

38) *K. Schlossmann.*

Mikroorganismide kui biooogiliste reaktiivide tähtsusest keemias. — Acta et Comm. U. T. A. XI, 4 (1926).

39) — „ — Die Bildung von Harnsäure durch Bakterien. — Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde u. Inf. 110, 78 (1929).

Farmats. keemia. Desinfektsioon.

40) *H. Parts.*

Kollargooli valmistamisest. — Pharmacia nr. 4 (1924), 1.

41) — „ — Ihtüooli asepreparaadist Eesti kukersiidi õlist. — Ph. nr. 4 (1923), 1.

42) — „ — Eesti Oleum Betulae empyreumaticum'i omadustest ja koosseisust. — E. Rohut. 127 (1928).

43) — „ — Tiofeeni homologidest Eesti põlevkivi-õlis ja võimalustest valmistada õlist kõlblikku ihtüool-asepreparaati. — E. Rohut. 1927, 2.

44) *N. Veiderpass.*

Eesti Piparmündiõli. — Acta et Comm. U. T. A. V, 8 (1929).

45) — „ — Eesti õlikivi (kukersiidi) õlist saadud fenoolide desinfits. mõjust. — Eesti Arst 1923, 277.

46) — „ — Neuere Forschungen über die Anwendbarkeit des Brennschieferöls und der Phenolate zur Holzkonservierung. — L. U. S. T. 35, 3 (1929).

47) *N. Veiderpass und P. Kogerman.*

Über die Anwendbarkeit der Brennschieferöl-Phenolate zur Holzkonservierung. L. U. Selt. T. 33, 1 (1926).

48) *V. Insler, J. Lauter ja V. Leyst.*

Vaigu määramisest seepides. — E. T. S. Aj. nr. 8 (1922).

49) *A. Jürgens.*

Über die quant. Bestimmung des Jodwasserstoffs durch die Destillationsmethode und über das Verhalten des Eisenchlorids zu Silberjodid. — Pharm. 1926, 1. 240.

50) *M. Kand.*

Kresoolide ja neutraalõlide määramisest põlevkivi-tooresõlist saadud immutusaaines — fenolaadis. — Tee ja Tehnika 5 (84, 1929).

51) *A. Laur.*

Die Titration des Ammoniumhydrosulfides mit Ferricyankalium. — Acta et Comm. U. T. A. XII, 5 (1927).

52) — „ — Die Anwendung der Umschlagselektroden bei der Potentiometrischen Massanalyse. Die Potentiometrische Bestimmung des Kaliums. — Acta et Comm. U. T. A. XVI, 2 (1929).

53) *A. Mickwitz.*

Selenzellen als Colorimeter. — ZS. f. anorg. u. allg. Ch. 171, 285 (1928); 176, 271 (1928).

54) *A. Pezold.*

Beitrag zur Analyse aschenreicher org. Stoffe mit besonderer Berücksichtigung des estl. Ölschiefers. — T. T. R. K. K. Teated nr. 1, 47 (1925).

55) *J. Stamm.*

Über den generellen Nachweis flüchtiger Halogenverbindungen mit Hilfe des Beckmannschen Zerstäubers. — Pharmacia 1923, lk. 2.

56) — „ — Phenolphthalein als Reagens auf Blausäure. — Pharmacia 1924, lk. 18.

57) — „ — Fluorescein als Reagens auf Blausäure. — Pharm. 1924, lk. 25.

58) — „ — Kongorot als Reagens auf Borsäure. — Pharm. 1924, lk. 125.

59) — „ — Methylviolett als Reagens auf Wasser und Alkohol. — Farmaceutiskt. Notisblad 1925, lk. 1.

60) — „ — Phenolphthalein als Reagens zum Nachweis der Zersetzung des Narkoseäthers. — Pharm. 1924, lk. 232.

61) — „ — Über den Nachweis der Zersetzung fetter Öle und anderer Fette. — Pharm. 1925, lk. 171.

62) *E. Tikkanen.*

Über die Methode zur quant. Bestimmung ätherisch. Öle in Drogen nach Stamm. — Pharm. 1926, lk. 217.

Rakenduskeemia.

63) *R. Jannsen.*

Märkused kukersiidi proovimethodide

- kohta. — E. T. S. Aj. Tehn. Ringv. 11, 113 (1920).
- 64) *P. Kogel*.  
Põlevkivigaas. — E. T. S. Aj. Ringvaade 83 (1919).
- 65) *P. Kogerman*.  
The chemical Composition of the Estonian M.-Ordovician Oil-bearing Mineral „Kukersite“. — Acta et Comm. U. T. A. III, 6 (1922).
- 66) — „— Tartu Ülikooli org. keemia labor. uurimistööd põlevkivi alal. — „Loodus“ nr. 7 (1924).
- 67) — „— Researches on the Chemistry of Estonian Shale-Oil. Part I. The Isolation and Properties of Phenols. — Journ. of the Society of Chem. Ind. 46, 138 (1927).
- 68) — „— The Oil-Shale Industry of Estonia. — Kaub.-tööstusmin. väljaanne 1927.
- 69) — „— Der estländ. Ölschiefer und seine Ausnutzungsmöglichkeit. — Brennstoff-Chemie 1926, 1.
- 70) — „— Shale-Oil Research in Estonia: Chemical Composition and Autoxydation of Light Distillates. — Journ. of the Instit. of Petroleum Technologists 13, 612 (1927).
- 71) — „— The chemical Nature of Estonian Oil-Shale. — L. U. S. Aruand. 34, 166 (1927).
- 72) *J. Kopwille*.  
Beitrag zur Unters. der estl. Schieferöle. — Diss. (1927).
- 73) *K. Luts*.  
Lühemad märkused põlevkivi alalt. — E. T. S. Ajakiri III, 124 (1921).
- 74) — „— Rolle ahju kõlblikkus meie muldsele põlevkivile. — E. T. S. Ajakiri III, 8 (1921).
- 75) — „— Põlevkivi kütteinena. — E. T. S. Aj. III, 51 (1921).
- 76) — „— Die Anwendung der Schwimm- und Sink-Methode zur Isolierung der organischen Bestandteile des estl. Brennschiefers. — Brennstoff-Chemie 9, 217 (1928).
- 77) *O. Maddison ja F. Dreyer*.  
Ergebnisse der Festigkeitsprüfung einiger aus Kukersit hergest. Asfalte. — T. T. Riikl. K. T. nr. 1, 18 (1925).
- 78) *J. Narbutt*.  
Die Isolierung der organischen Substanz im estl. Brandschiefer. — ZS. f. angew. Ch. 35, 238 (1922).
- 79) *M. Raud*.  
Portland-tsemendi põletamine kukersiidiga. — E. T. S. Aj. 1919 (Ringv.).
- 80) — „— Põlevkivi. — E. T. S. Aj. Ringv. 82 (1919).
- 81) *N. Rägo*.  
Beiträge zur Kenntnis des estl. Dictyonemaschiefers. — Acta et Comm. U. T. A. XIII, 9 (1928).
- 82) *N. Weiderpass*.  
Fenoolidest kukersiidiõlis, eriti fraktsioonis 230—270°C. — Pharm. 1924.
- 83) — „— Über die Aromatisierung des Brennschieferöls durch den Krackprozess. — L. U. S. Aruand. 34, 1 (1927).
- 84) *E. Jackson*.  
Eesti savide tehnoloogilised omadused. — Tall. T. Riikl. K. K. T. nr. 1, 25. (1925).
- 85) *K. Jürisson*.  
Peipsi tindikala rasva omadused. — E. Rohuteadlane III, 40 (1928); III, 61 (1928).
- 86) *Y. Kauko*.  
Eigentümlichkeiten der H<sub>2</sub>O- und CO<sub>2</sub>-Gehalte bei der unvollst. Verbrennung. (1924).
- 87) *N. King*.  
Über die Struktur der Butter. — Milchwirtsch. Forschungen 8, 423 (1929).
- 88) — „— Zur Kenntnis der Fettkügelchen der Butter. — Milchw. Forsch. 8, 95 (1929).
- 89) *J. Kuusk*.  
Flotationsversuche mit estl. Phosphorit. — L. U. S. Ar. 25, 71 (1927).
- 90) *E. Labi*.  
Eesti Marja- ja Puuviljaveinid. — Pharmacia 1926 (Väitekirj).
- 91) *O. Maddison*.  
Mõni sõna kodumaa tsemendi headusomaduste arenemise kohta. — T. T. Riikl. K. K. T. nr. 1, 31 (1925).
- 92) *H. Parts*.  
Pruunsüsi Eestis. — Pharm. II, 2 (1922); Pharm. III, 1. (1923).
- 93) — „— Võimalusest Eestis tehniliselt p-tsümooli valmistada. — E. Rohuteadlane II, 1971 (1927).
- 94) *E. Pezold*.  
Kodumaa põletisainete kalorimeetrilised kütteväärtuse määramised. — T. T. R. K. K. T. nr. 1, 78. (1925).
- 95) — „— Ülemiste järve muda ärakasut. küsimus. — T. T. R. K. K. T. nr. 1, 61 (1925).
- 96) *M. Tilzen u. Y. Kauko*.  
Die Wirtschaftlichen Möglichkeiten der Anwendung von Spiritus als Brennstoff. — Acta et Comm. U. T. A. VI, 8 (1924).

Tellimise hind: 1 aastas — Kr. 5.00, ½ aastas — Kr. 2.50. Välismaale 50% kallim. Üksik number 45 senti. Kuulutuse hinnad: 1 lehekülg 40 kr., ½ lhk. 20 kr., ¼ lhk. 10 krooni. Kaantel 50% kallim.

T. A. Vastutav toimetaja *A. KINK*. Kaastoimetaja *A. VELLNER*, Rahukohtu 1., tlf. 428-23, krt. teedem. 60.  
*VÄLJAANDJA EESTI INSENERIDE ÜHING.*

Erinumbri tegevtoimetaja ja keeleline korrektor *M. KREELA*.